

N° d'ordre: 70

Année . 1971

# THÈSE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD-LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPECIALITE (3<sup>e</sup> Cycle) DE CHIMIE  
(Cinétique Chimique)

par

RICARDO GOMEZ ROMERO

Químico

Membre de l'Institut Mexicain du Pétrole

ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA NATURE DU SUPPORT SUR LES PROPRIETES  
CATALYTIQUES DU PALLADIUM DEPOSE SUR ALUMINE, SILICE  
ET SILICES-ALUMINES

Soutenue le 17 Septembre devant la Comission d'Examen:

MM. S.J. TEICHNER . . . . . Président

C. EYRAUD

Y. TRAMBOUZE

L. de MOURGUES

} Examineurs



# THÈSE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD-LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPECIALITE (3<sup>e</sup> Cycle) DE CHIMIE  
(Cinétique Chimique)

par

RICARDO GOMEZ ROMERO

Químico

Membre de l'Institut Mexicain du Pétrole

---

ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA NATURE DU SUPPORT SUR LES PROPRIETES  
CATALYTIQUES DU PALLADIUM DEPOSE SUR ALUMINE, SILICE  
ET SILICES-ALUMINES

---

Soutenue le 17 Septembre devant la Comission d'Examen:

MM. S.J. TEICHNER . . . . . Président

C. EYRAUD

Y. TRAMBOUZE

L. de MOURGUES

} Examineurs



UNIVERSITE CLAUDE BERNARD

LYON

Président: M. le Professeur J. BOIDIN

1er Vice-Président: M. R. TOURAINE, Maître de Conférences agrégé

2ème Vice-Président: M.P. PONCET, Maître-Assistant

3ème Vice-Président: M. D. SETTELEN, Etudiant

UNITES D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHE

UNITES

DIRECTEURS

|                                                       |                                             |
|-------------------------------------------------------|---------------------------------------------|
| U.E.R. médicale Grange-Blanche                        | M. le Professeur D. GERMAIN                 |
| U.E.R. médicale Alexis-Carrel                         | M. le Professeur C. GIROD                   |
| U.E.R. médicale LYON-Nord                             | M. le Professeur A. BERTOYE                 |
| U.E.R. médicale LYON-Sud-Ouest                        | M. le Professeur L. TOLOT                   |
| U.E.R. des Sciences pharmaceutiques                   | M. M. CARRAZ, Maître de Conférences agrégé  |
| U.E.R. des Techniques de Réadaptation                 | M. le Professeur P. MOUNIER-KUHN            |
| U.E.R. de Biologie humaine                            | M. J.C. CZYBA, Maître de Conférences agrégé |
| Institut Régional d'Education Physique<br>et Sportive | M. J. SAPIN, Professeur E.P.S.              |
| U.E.R. de Mathématiques                               | M. le Doyen J. BRACONNIER                   |
| U.E.R. de Physique                                    | M. le Professeur M. DUFAY                   |
| U.E.R. de Chimie et Biochimie                         | M. le Professeur D. GAUTHERON               |
| U.E.R. des Sciences de la Nature                      | M. le Professeur L. DAVID                   |
| U.E.R. de Biodynamique et Psychopédagogie             | M. le Professeur J. CHANEL                  |
| U.E.R. de Physique nucléaire                          | M. le Professeur A. SARAZIN                 |
| Institut Universitaire de Technologie I               | M. le Professeur L. FEUVRAIS                |
| Institut Universitaire de Technologie II              | M. J. GALLET                                |
| Observatoire                                          | M. le Professeur J.H. BIGAY                 |

Secrétaire Général: M. P. IZAUTE



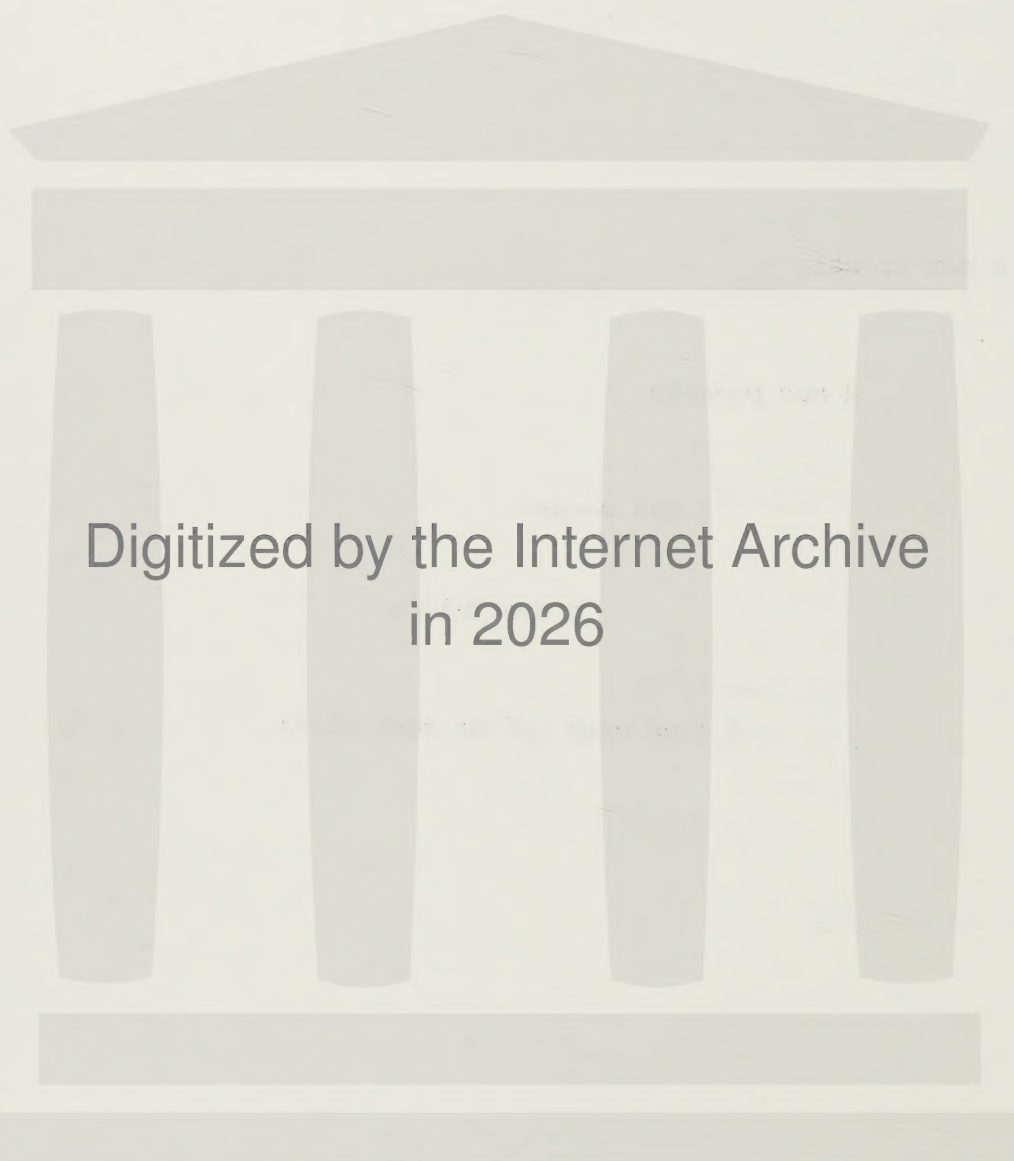
A mon épouse,

A mes parents

A mes soeurs

A mes frères

A tous ceux qui me sont chers



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

[https://archive.org/details/IA41546306\\_0030](https://archive.org/details/IA41546306_0030)

AL INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO



## AVANT - P R O P O S

Le travail que nous présentons dans ce mémoire a été effectué dans l'Institut de Recherches sur la Catalyse à Villeurbanne.

Nous tenons à exprimer à son Directeur, Monsieur le Professeur M. PREITRE, notre profonde gratitude pour la bienveillance avec laquelle il nous a accueilli dans ses laboratoires.

Nous remercions Messieurs les Professeurs S.J. TEICHNER et C. EYRAUD ainsi que Messieurs Y. TRAMBOUZE et L. de MOURGUES qui nous ont fait l'honneur de constituer notre Jury de thèse.

Que Monsieur Y. TRAMBOUZE, Directeur Scientifique au C.N.R.S. trouve ici l'expression de notre profonde reconnaissance pour les conseils qu'il nous a constamment donnés tout au long de ce travail.

Nous adressons nos remerciements à Monsieur L. de MOURGUES, Directeur de Recherche au C.N.R.S. Il nous a fait profiter de son expérience et nous a guidé dans nos travaux.

Que Monsieur F. FIGUERAS, Chargé de Recherche au C.N.R.S. trouve ici le témoignage de notre sincère gratitude pour la patience et le vif intérêt avec lequel il a constamment dirigé nos recherches.

Cette étude a pu être menée à bien grâce à l'appui matériel de l'INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO, auquel nous témoignons notre très vive gratitude en la personne de son Directeur Général Monsieur BRUNO MASCANZONI, de Monsieur LEOPOLDO GARCIA-COLLIN S., Subdirecteur de Investigación Científica Aplicada, et Monsieur JOAQUIM M. FERREYRA F., Chef du Departement de Catalyse.

Nous ne saurions oublier les nombreuses discus-

sions que nous avons eues avec Monsieur H. CHARCOSSET, et qui nous ont été très utiles.

Il nous est agréable de souligner l'aide efficace des différents services de l'Institut de Catalyse. Nous remercions Madame G. DALMAI-IMELIK, Messieurs H. URBAIN, P. BUSSIÈRE, G. WICKER, M. DUFAUX, et J. VARLOUD qui ont effectués pour nous de nombreuses mesures.

Qu'il nous soit permis de remercier tous nos camarades de laboratoire, en particulier Monsieur A. BEYDOUM, pour le climat d'amicale sympathie qu'ils ont su créer et dans lequel nous avons accompli ce travail.

## S O M M A I R E

|                                                                                                                  | Pages |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| <u>INTRODUCTION</u>                                                                                              | 1     |
| <u>CHAPITRE I.- PREPARATION ET EVOLUTION DES CATALYSEURS</u>                                                     | 6     |
| 1°) Supports                                                                                                     | 6     |
| 2°) Imprégnation et Nomenclature                                                                                 | 7     |
| 3°) Importance pratique du séchage du solide                                                                     | 9     |
| 4°) Réduction                                                                                                    | 10    |
| 5°) Dosage du palladium                                                                                          | 10    |
| 6°) Traitement thermique                                                                                         | 11    |
| 7°) Mesures des aires totales                                                                                    | 11    |
| 8°) Dosage du chlore                                                                                             | 12    |
| <u>CHAPITRE II.- MESURE DES AIRES METALLIQUES</u>                                                                | 14    |
| 1°) Méthode de mesure                                                                                            | 14    |
| 2°) Mode opératoire                                                                                              | 16    |
| 3°) Cycle hydrogène - oxygène                                                                                    | 17    |
| 4°) Echange de l'hydrogène chimisorbé par<br>le CO                                                               | 19    |
| 5°) Chimisorption de CO sur palladium ayant<br>chimisorbé O <sub>2</sub>                                         | 22    |
| 6°) Adsorption de l'hydrogène sur les<br>metaux existence de deux types de H <sub>2</sub>                        | 23    |
| <u>CHAPITRE III.- MESURE DE L'ACTIVITE CATALYTIQUE DES<br/>                  CATALYSEURS FRAICHEMENT REDUITS</u> | 25    |
| I.Appareillage                                                                                                   | 25    |
| 1°) Circuit réactionnel                                                                                          | 25    |

|                                                                    |    |
|--------------------------------------------------------------------|----|
| 2°) Circuit chromatographique                                      | 25 |
| 3°) Réactifs                                                       | 26 |
| 4°) Etalonnage                                                     | 26 |
| 5°) Etude de l'influence de la diffusion                           | 27 |
| II.-Hydrogenation du benzène                                       | 28 |
| 1°) Mode opératoire                                                | 29 |
| 2°) Résultats                                                      | 29 |
| 3°) Discussion                                                     | 30 |
| III.-Deshydratation de l'isopropanol                               | 31 |
| 1°) Mode opératoire                                                | 31 |
| 2°) Résultats                                                      | 31 |
| 3°) Discussion                                                     | 32 |
| <u>CHAPITRE IV.- ACTIVITE DES CATALYSEURS APRES</u>                |    |
| CHIMISORPTION                                                      | 34 |
| 1°) Activité hydrogenante                                          | 34 |
| 2°) Activité deshydratante                                         | 36 |
| 3°) Relation entre l'aire métallique et<br>l'activité hydrogenante | 39 |
| <u>CHAPITRE V.- DETERMINATION DE CENTRES OXYDO-</u>                |    |
| REDUCTEURS PAR RPE                                                 | 41 |
| 1°) Technique experimentale                                        | 41 |
| 2°) Résultats                                                      | 42 |
| 3°) Discussion                                                     | 43 |
| <u>RESUME ET CONCLUSIONS GENERALES</u>                             | 45 |
| <u>BIBLIOGRAPHIE</u>                                               | 47 |

## INTRODUCTION

Les catalyseurs métalliques supportés occupent une large place en catalyse industrielle. Ils ont fait l'objet de nombreuses études (1, 2) desquelles se dégage un problème majeur, à savoir: l'activité catalytique est-elle fonction d'une part de la taille des cristallites métalliques d'autre part de la nature du support?

Divers résultats indiquent que pour le platine sur alumine et sur silice l'activité par atome métallique exposé est indépendante du diamètre des cristallites au moins pour des réactions comme l'hydrogénation du benzène (3), du cyclohexène (4), ou du cyclopropane (5). Boudart (5) propose de les appeler "réactions faciles" par opposition à des "réactions exigeantes" sensibles au diamètre des particules métalliques, dont un exemple serait l'adsorption de CO sur platine supporté selon Dorling et Moss (6).

L'influence du support sur l'activité catalytique est un sujet controversé. Si certains la contestent (3), Taylor (7, 8) rapporte une influence certaine du support pour l'hydrogénolyse de l'éthane et du cyclopropane sur le nickel déposé sur alumine, silice et silice-alumine.

Divers résultats de notre laboratoire permettent de supposer une interaction platine silice-alumine. Dans la conversion du n-butane à 475° C (9), l'hydrogénolyse en méthane et propane croît grandement avec l'élimination de l'alumine du support; par ailleurs l'isomérisation du cis-butène (10) indique que le platine sur silice alumine peut conduire au trans-butène à -10° C alors que ni Pt/silice ni Pt/alumine ne donnent la réaction à cette température.

La décroissance de l'activité hydrogénante d'un catalyseur Pt/silice-alumine pour des teneurs croissantes en alumine

(11) peut-être reliée à une interaction électronique métal-suppport qui réduit l'activité métallique.

Cette interaction est liée d'une part à l'existence de sites oxydants dont le nombre et la force dépendent du pourcentage en alumine dans le catalyseur, et d'autre part à la valeur du potentiel d'ionisation (12) du métal considéré.

Rappelons les valeurs de ce potentiel pour quatre métaux à l'état atomique.

|            |         |
|------------|---------|
| Platine    | 9 ev    |
| Palladium  | 8,3 ev  |
| Rhénium    | 7,85 ev |
| Technétium | 7,28 ev |

Notre travail a consisté à étudier le comportement du palladium supporté sur silice, alumine et silice-alumine avec l'espoir d'observer des effets plus marqués que pour le platine; nous avons choisi pour cette étude les réactions d'hydrogénation du benzène et la déshydratation de l'isopropanol.

Le rôle du chlore a aussi fait l'objet d'une attention particulière.

## RAPPEL DES TRAVAUX PRECEDENTS

### 1°) CONCERNANT LE SUPPORT

L'étude du pouvoir électroaccepteur des silices aluminées effectuée par Kodratoff (13) a montré que ces solides sont capables de prendre un électron à des composés aromatiques adsorbés formant ainsi un radical cation paramagnétique.

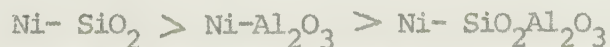


Ce pouvoir électroaccepteur (14) décroît linéairement avec la teneur en alumine; une décroissance plus marquée apparaît après 2% (Fig. 1).

Ces solides possèdent également des propriétés acides caractéristiques utilisées dans le cracking ou la déshydratation. Le nombre et la force de ces sites varient avec la teneur en alumine et peuvent-être augmentés de façon substantielle par introduction de chlore (15). Kodratoff (13) a montré qu'il existe un certain parallélisme entre les nombres de sites acides et oxydants, cependant l'identité n'est pas complète.

### 2°) CONCERNANT LES CATALYSEURS SUPPORTES

Taylor et al. (7) ont trouvé que l'activité intrinsèque du métal peut varier d'un facteur 50 dans la réaction d'hydrogénolyse de l'éthane quand on change la nature du support:



Il en est de même pour le cobalt supporté dans la même réaction (16) et pour le nickel supporté dans l'hydrogénolyse du cyclopropane (8).



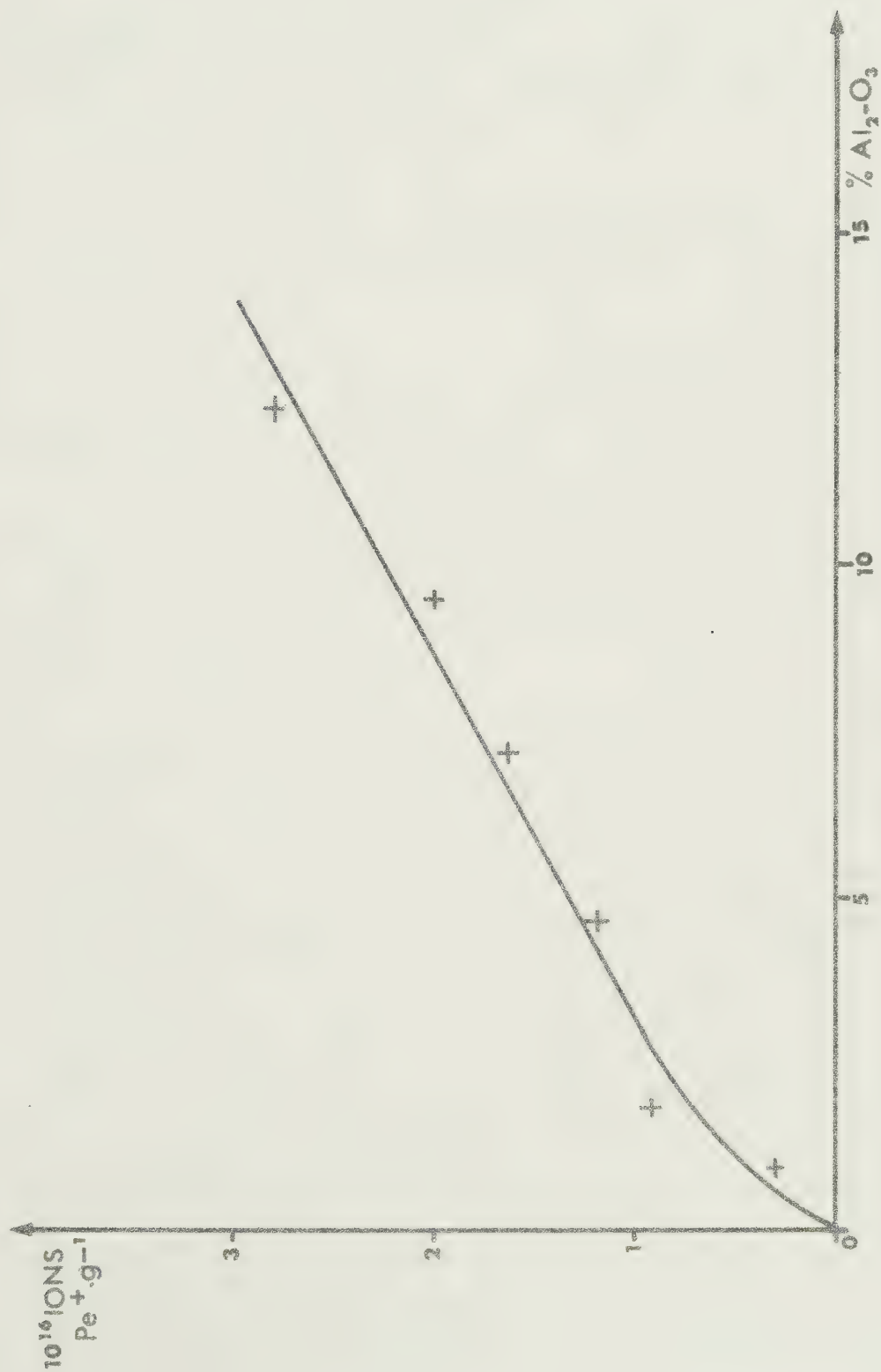


FIG. 1: VARIATION DU CARACTERE ELECTRO-ACCEPTEUR D'UNE SILICE-ALUMINE AVEC LA TENEUR EN ALUMINE -D'APRES NAOCACHE ET BARTHOMIEU-



Les propriétés déshydratantes de la silice-alumine platinée diminuent pour la réaction de déshydratation du tert-butanol à 50° C (17), indiquant une occupation des sites acides actifs par le platine; Nohl (18) fait la même constatation en déshydratant du méthanol à 150° C.

D'autre part la déshydrogénation du cyclohexane sur silice-alumine platinée montre une augmentation de la vitesse de réaction en rapport avec la diminution de l'alumine du support (11).

En envisageant ces divers résultats on peut déduire que le métal déposé sur support inerte conserve ses propriétés métalliques après réduction (19, 20); par contre lorsque le métal est déposé sur un support possédant des propriétés oxydantes, par exemple la silice-alumine, celui-ci peut modifier l'état de réduction du métal par interaction avec les centres actifs, et donner un métal non entièrement réduit avec un caractère légèrement ionique  $\text{Pd}^{\sigma+}$ .

L'état du platine non métallique n'est pas aisé à mettre en évidence; avec un support semiconducteur Germain (1) envisage un transfert de charge entre métal et support à travers la surface de contact; le support joue alors le rôle de promoteur électronique et toute modification du support notamment par dopage change les propriétés du métal. Boursian (21) estime qu'il se forme  $\text{Pt}^{4+}$  en surface, Mc Henry (22) propose une liaison  $\text{Pt}^+-\text{O}-\text{Al}^-$ . L'existence de ce complexe expliquerait selon Hermann (23) la solubilité du platine dans l'acide fluorhydrique et l'acétylacétone. Goble et Laurence (24) envisagent plutôt une liaison  $\text{Al}^+-\text{Cl}-\text{Pt}$ .

On peut affirmer que les ions  $\text{Pt}^{4+}$  ou  $\text{Pt}^{2+}$  n'existent qu'en quantité négligeable et ne sont pas responsables des effets observés; en effet la solubilité du platine dans une solution alcoolique à 5% de  $\text{SnCl}_2$ , dans l'eau, ou dans  $\text{HCl}$  de normalité variable est quasi nulle en absence d'oxygène (25, 26).

Ces divers résultats ont conduit à envisager une com-

binaison du type complexe de transfert de charge analogue à celle observée avec les composés organiques adsorbés sur les silices-alumines (11), ce type d'interaction étant lié au potentiel d'ionisation du métal.

## CHAPITRE I

### PREPARATION ET EVOLUTION DES

### CATALYSEURS



Les nombreux paramètres à dominer dans la préparation d'un catalyseur obligent à utiliser une méthode parfaitement reproductible; nous avons adopté la méthode classique d'imprégnation par une solution de palladium.

#### 1°) SUPPORTS

Les supports utilisés pour cette étude ont fait l'objet de nombreux travaux, dont nous rappelons les résultats principaux.

##### SILICE:

Solide amorphe d'acidité très faible où nulle.

##### ALUMINE:

Solide mal cristallisé présentant une acidité variable due à des lacunes d'oxygène superficiel et à la distorsion d'une liaison  $\text{Al} - \text{O} - \text{Al}$  qui engendre un aluminium chargé positivement (27).

##### SILICES-ALUMINES:

Jusqu'en 1950 on a considéré les silices-alumines comme le mélange de deux oxydes; Tamele (28) révèle alors des différences notables d'activité entre une silice-alumine coprécipitée et le mélange de même composition. Thomas (29) confirme l'existence de liaisons du type  $\text{Si-O-Al}$  et propose de relier la variation d'acidité de ces solides à un caractère incomplet de la réaction entre les composants; Oblad (30) et Topchieva (31) proposent un modèle constitué de particules de silice et d'alumine dans lequel la structure alumino-silicique ne se développe qu'aux points de contact, ce modèle permet d'expliquer la présence d'aluminium

n'ayant pas réagi avec la silice.

L'acidité de Brönsted est attribuée au remplacement isomorphe d'atomes de silicium tétravalents par des atomes d'aluminium trivalents qui produisent un excès de charges négatives neutralisées par des protons conservant leurs propriétés acides; (32, 33).

Intégré dans le réseau de la silice, soumis à des tensions inhabituelles un atome d'aluminium peut perdre un atome d'oxygène (34); il retrouve alors une coordinence de 3 et des propriétés d'acide de Lewis.

Les supports utilisés dans ce travail sont:

Silice-alumine KEIJEN: Préparée par imprégnation de silice colloïdale par une solution de sulfate d'aluminium et précipitation ultérieure.

Par extraction progressive d'alumine (35) on peut obtenir des supports à teneur variable de cet oxyde.

Alumine ACTIVEE A industrielle: Préparée par Pechiney-St Gobain.

Silice CABOSIL: Obtenue par décomposition de  $\text{SiF}_4$ ; c'est un support non poreux.

## 2°) IMPREGNATION ET NOMENCLATURE

Supports imprégnés:

Silice cabosil, alumine, silices-alumines à 25%, 13%, 6%, 2% d'alumine.

Première Série: Imprégnation par une solution chlorhydrique de  $\text{PdCl}_2$ .

On dissout 1,3 g. de  $\text{PdCl}_2$  (Merck) dans 50 ml de HCl 12 N

chaud, la solution est agitée 14 heures, filtrée sur Buchner et diluée à 100 ml.

Pour obtenir 10 g. de support à 0,9% de Pd on utilise 12,5 ml de solution additionnée de 10 ml d'eau distillée; le liquide est versé sur le solide et le tout est agité. L'excès d'eau est chassé à 140° C par agitation sur plateau chauffant. Les catalyseurs sont ensuite séchés à l'étuve à 110° C pendant 12 heures.

La silice CABOSIL présente la particularité de devoir être imprégnée avec une solution étendue à 120 ml.

Les catalyseurs ainsi préparés sont bruns chocolat; ils sont conservés en flacons de verre.

NOMENCLATURE: Les divers catalyseurs de cette série sont désignés par la lettre C selon les conventions suivantes.

|       |                |                                      |   |   |   |
|-------|----------------|--------------------------------------|---|---|---|
| C- 25 | SILICE-ALUMINE | à 25% d'alumine et 0,9% de Palladium |   |   |   |
| C- 13 | "              | 13%                                  | " | " | " |
| C- 6  | "              | 6%                                   | " | " | " |
| C- 2  | "              | 2%                                   | " | " | " |
| C- 0  | CABOSIL        |                                      |   | " | " |
| C-100 | γ ALUMINE      |                                      |   | " | " |

Seconde Série: Imprégnation par une solution amonia-  
cale de Pd (NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> Cl<sub>2</sub>.

On dissout 0,200 g. de Pd (NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> Cl<sub>2</sub> dans 0,7 ml de NH<sub>4</sub>OH 10 N puis dilue à 22 ml; la solution est donc alcaline

(pH 14). L'addition de cette solution à 10 g. de support fournit un solide à 0,9% de palladium. L'excès d'eau est chassé à 140° C dans un évaporateur rotatif sous vide. Les catalyseurs sont ensuite maintenus à 110° C pendant 12 heures. Même remarque que dans la première série pour la silice cabosil.

Les solides ainsi préparés sont blancs.

NOMENCLATURE: Ces catalyseurs sont désignés par la lettre E.

|       |                |                                      |   |   |   |
|-------|----------------|--------------------------------------|---|---|---|
| E- 25 | SILICE-ALUMINE | à 25% d'alumine et 0,9% de Palladium |   |   |   |
| E- 13 | "              | 13%                                  | " | " | " |
| E- 6  | "              | 6%                                   | " | " | " |
| E- 2  | "              | 2%                                   | " | " | " |
| E- 0  | CABOSIL        |                                      |   | " | " |
| E-100 | ✓ ALUMINE      |                                      |   | " | " |

### 3°) IMPORTANCE PRATIQUE DU SECHAGE DU SOLIDE

Nous avons constaté qu'il est indispensable de sécher le catalyseur à l'étuve à 120° C avant de le réduire.

En effet la formation de  $H_2S$  pendant la réduction par l'hydrogène a été détectée avec les catalyseurs qui n'ont pas subi ce séchage; l'identification de  $H_2S$  se fait par simple barbotage du gaz sortant du réacteur dans une solution ammoniacale de  $CdSO_4$ , un précipité jaune de  $CdS$  est alors observé. Le catalyseur obtenu dans cette préparation a une couleur noire caractéristique et une activité plus faible que la normale.

Nous expliquons ce phénomène par une hydrolyse de

$(Al)_2 (SO_4)_3$  présent dans les silices-alumines industrielles K-13. En présence d'hydrogène le sulfate peut se réduire en  $H_2S$  la réaction étant probablement catalysée par le sel de palladium; après séchage du catalyseur à  $120^\circ C$   $H_2S$  n'est plus observé, sinon à l'état de traces, ce qui montre le rôle particulier de l'eau.

Il est donc nécessaire d'éviter la formation de  $H_2S$  qui peut s'adsorber irréversiblement sur le métal et former un composé stable même à  $400^\circ C$  en présence d'hydrogène.

#### 4°) REDUCTION

La réduction des échantillons est conduite dans le microréacteur servant aux mesures d'activité. Aben (36) réduit ses catalyseurs  $Pd/SiO_2$  ou  $Al_2O_3$  1 heure à  $400^\circ C$  sous pression atmosphérique, nous avons choisi le protocole suivant:

Le catalyseur est chauffé à  $400^\circ C$  à une vitesse de  $15^\circ C\ mn^{-1}$  et maintenu pendant 2 heures à cette température sous un courant d'hydrogène de  $1,8\ l\ h^{-1}$  purifié (tamis moléculaire retenant l'eau et catalyseur R.3.11 B.A.S.F. fixant l'oxygène). Le réacteur est ensuite ramené à la température de travail.

#### 5°) DOSAGE DU PALLADIUM

Le catalyseur est attaqué à l'acide fluorhydrique et à l'eau régale; la silice est éliminée sous forme de  $SiF_4$ , le métal et l'alumine passent en solution. La teneur en palladium est déterminée par colorimétrie (37) du complexe coloré rouge formé avec le sel "Nitroso R" à pH 3; la mesure est faite à la longueur d'onde de  $515\ m\mu$ .

Les résultats font apparaître une teneur de 0,88%  $\pm$  0,03% de palladium; on peut considérer que la totalité du palladium de la solution d'imprégnation a été retenue par le support. Tous les solides utilisés ici contiennent donc 0,9% Pd.

#### 6°) TRAITEMENT THERMIQUE

Il convient lors du traitement thermique d'éviter les phénomènes de frittage, c'est pourquoi l'activité des catalyseurs palladiés a été étudiée en fonction de la durée du traitement thermique; les résultats sont reproduits sur (Fig. 2). Ils font apparaître une décroissance après 4 heures, temps de traitement à ne pas dépasser.

#### 7°) MESURES DES AIRES TOTALES

La détermination des surfaces spécifiques des catalyseurs et des supports est faite suivant la méthode B.E.T. (38) dans un appareillage de volumétrie classique (39): on mesure l'adsorption d'azote à  $-195^{\circ}$  C sur 400 mg d'échantillon désorbé deux heures sous un vide de  $10^{-3}$  torr à  $300^{\circ}$  C; la précision des mesures est de 5%.

Les mesures sont rapportées dans le tableau I où il n'apparaît pas de différences notables entre le support et le catalyseur, compte tenu de la précision de mesure. Il est donc peu probable que la texture du solide soit modifiée par l'imprégnation. Certains auteurs ont constaté une variation dans la texture du catalyseur imprégné comparée à celle du support initial (40), dans le cas de l'alumine. Or Maltsev et coll. (41) ont publié des résultats montrant qu'un traitement analogue à celui

# HYDROGÉNATION DU BENZÈNE

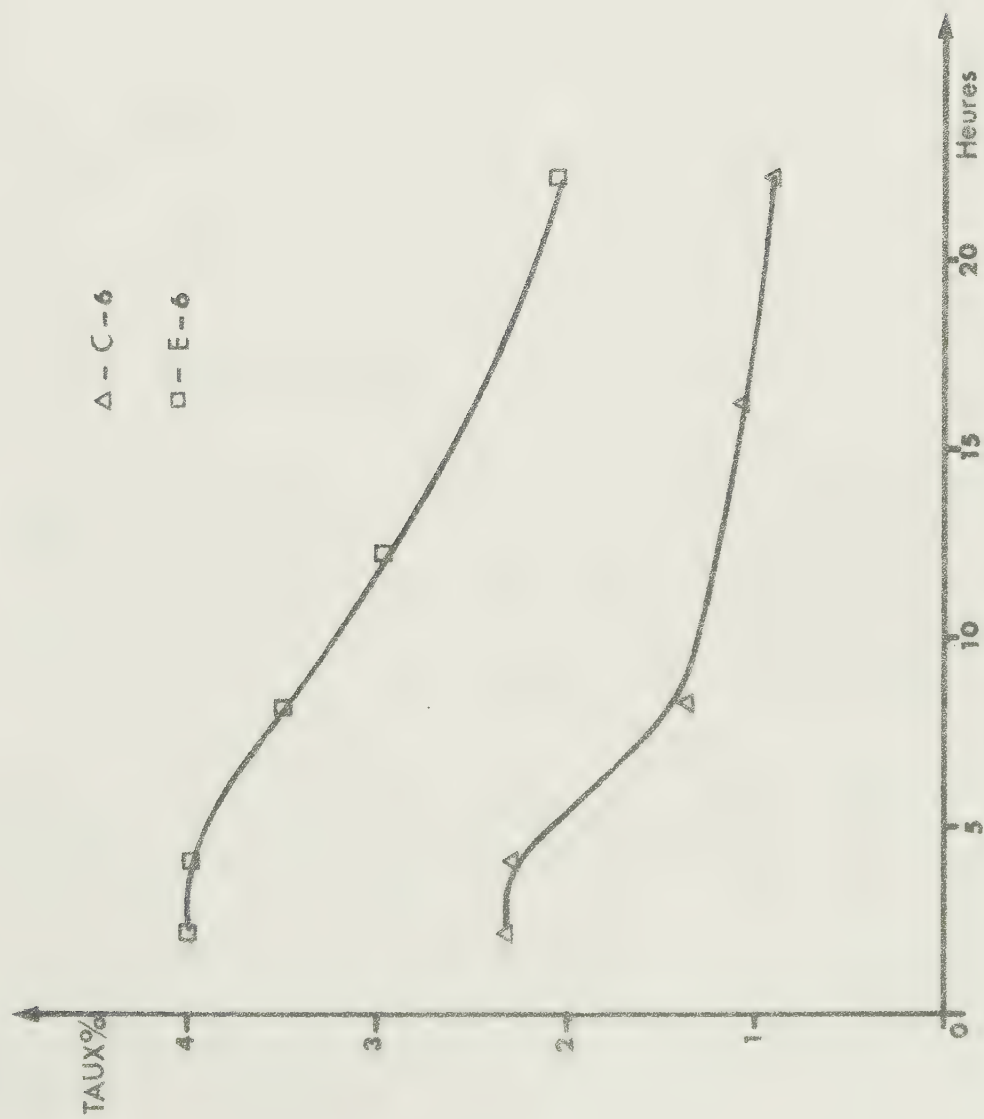


FIG. 2: VARIATION DE L'ACTIVITE EN FONCTION DU TEMPS DE REDUCTION DES CATALYSEURS FRAIS



subi par le support mais en l'absence du sel d'imprégnation conduit à une variation du rayon moyen de pores comparable à celle observée après dépôt du métal. La source des variations de texture observées dans les catalyseurs supportés par l'alumine pourraient donc résider ailleurs que dans le dépôt du métal.

|                  | K-2 | K-6 | K-13 | K-25 | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> |
|------------------|-----|-----|------|------|--------------------------------|------------------|
| SUPPORT          | 720 | 680 | 550  | 440  | 327                            | 320              |
| SUPPORT IMPREGNE | 682 | 611 | 535  | 402  | -                              | -                |

TABLEAU I: Surface des silices-alumines en m<sup>2</sup>/g

#### 8°) DOSAGE DU CHLORE

Il a été effectué par radioactivation suivant la méthode décrite par Bussiere et al. (42). 50 mg de catalyseur et des étalons de chlorure d'ammonium sont encapsulés dans du polyéthylène et irradiés grâce à l'un des tubes pneumatiques de la Section d'Application des Radioéléments au Centre d'Etudes Nucléaire de Grenoble.

Les neutrons thermiques provoquent en particulier la réaction  $^{37}\text{Cl}(n, \gamma) ^{38}\text{Cl}$ ; ce dernier a une période de 37,3 mn et émet deux rayonnements  $\gamma$  d'énergies de 1,65 et 2,15 MeV. qui sont utilisés pour le dosage.

Les mesures ont été faites sur ce que nous appelons catalyseurs frais (réduits dans le réacteur) et sur des catalyseurs après chimisorption (voir chapitre II); elles sont rapportées dans le tableau II.

| Support<br>% $\text{Al}_2\text{O}_3$ | Cl    | Cat<br>Frais | Cl    | Cat après<br>Chimisorption<br>(Voir Chapitre II) | Cl    |
|--------------------------------------|-------|--------------|-------|--------------------------------------------------|-------|
| 2                                    | 0,020 | C- 2         | 0,372 | C- 2                                             | 0,032 |
|                                      |       | E- 2         | 0,032 | E- 2                                             | 0,040 |
| 13                                   | 0,142 | C- 13        | 1,138 | C- 13                                            | 0,034 |
|                                      |       | E- 13        | 0,054 | -----                                            | ----- |
| 25                                   | 0,196 | C- 25        | 0,618 | -----                                            | ----- |
|                                      |       | E- 25        | 0,062 | E- 25                                            | 0,102 |
| 100                                  | 0,0   | C-100        | 1,208 | -----                                            | ----- |

TABLEAU II: Teneur en chlore mg/g cat, des catalyseurs frais et après chimisorption.

## CHAPITRE II

### MESURE DES AIRES METALLIQUES



La détermination des surfaces métalliques repose sur l'adsorption spécifique d' $H_2$ ,  $O_2$  et CO par le métal. Les méthodes utilisées sont multiples; citons: la volumétrie, la chromatographie (43, 44, 45, 46, 47) qui utilise la variation du volume de rétention du deutérium par rapport à un gaz inerte de référence non retenu ( $He$  ou  $N_2$ ) en gaz vecteur hydrogène, enfin la gravimétrie à condition de disposer d'une microbalance suffisamment sensible.

### 1°) METHODE DE MESURE

Les deux dernières techniques mentionnées ci-dessus ont retenu notre attention. Malheureusement la technique chromatographique n'a pu être appliquée car la variation du volume de rétention du deutérium par rapport à l'hélium n'est pas assez importante; cela tient probablement à la trop faible teneur en palladium de nos catalyseurs. Après de multiples essais nous l'avons abandonnée.

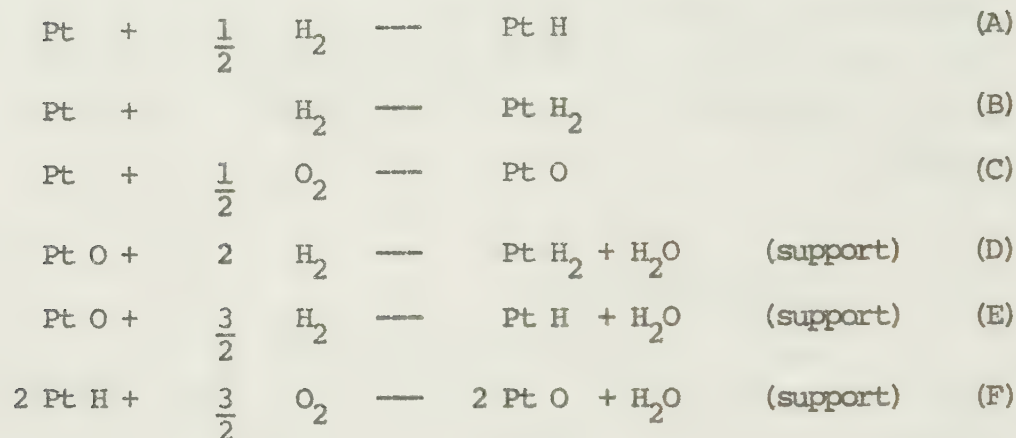
La méthode gravimétrique par contre a fourni des résultats intéressants.

L'obtention de surfaces "propres" oblige à soumettre l'échantillon de catalyseur à un vide et une température élevés pendant un temps assez long (12 heures environ); c'est un point délicat de la chimisorption et tout particulièrement dans notre cas puisque nous ne disposons que de 4 heures à  $400^\circ C$  sous  $H_2$  sans modification du catalyseur (Fig. 2). Il est évident que ce temps plutôt court ne va pas permettre une désorption totale.

Les mesures d'adsorption d'hydrogène sur  $Pt/Al_2O_3$  (40, 48, 49),  $Pd/SiO_2$  (36) ou de CO sur  $Pd/Al_2O_3$  (50) rapportées dans la littérature ne sont donc pas applicables à nos solides.

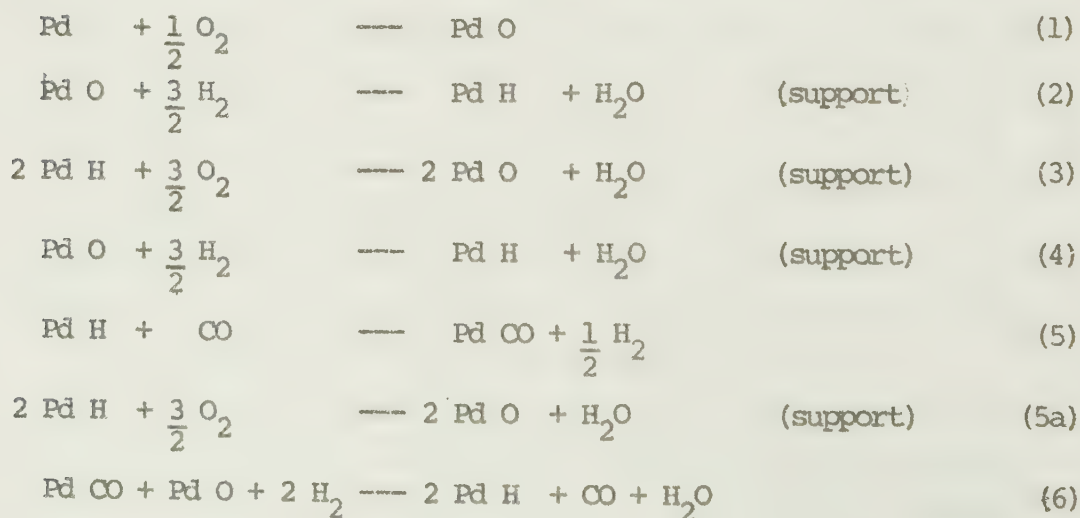
Boudart par volumétrie (51, 5) et Germain (52) par gravimétrie utilisent une méthode de mesure indirecte. Elle consiste essentiellement à effectuer une réaction chimique à la surface du catalyseur. De cette manière on a pensé multiplier

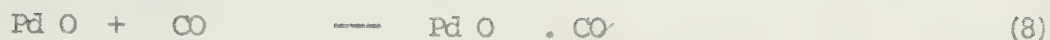
par 2 ou 3 la valeur de la chimisorption de l'hydrogène réagissant en surface avec l'oxygène suivant les équations:



La très grande reproductibilité des résultats obtenus par ces deux auteurs nous a incités à choisir cette méthode pour la détermination de l'aire métallique de nos solides; nous avons utilisé une balance Sartorius à sensibilité de 1  $\mu\text{g}$ .

Pour essayer d'étudier l'influence du support nous avons été amenés à modifier le système de Boudart; voici la séquence que nous proposons:





## 2°) MODE OPERATOIRE

300 mg de catalyseur non réduit sont soumis au traitement suivant:

|                         |                      |                                                       |        |
|-------------------------|----------------------|-------------------------------------------------------|--------|
| Debit $\text{H}_2$      | $3 \text{ l h}^{-1}$ | à température ambiante                                | 30 mn  |
| "                       | "                    | à $60^\circ \text{ C}$                                | 60 mn  |
| "                       | "                    | avec chauffage                                        |        |
|                         |                      | $(5,6^\circ \text{ C mn}^{-1}) - 400^\circ \text{ C}$ | 120 mn |
| vide                    |                      | à $400^\circ \text{ C}$                               | 15 mn  |
| $\text{H}_2$ (450 torr) |                      | à $400^\circ \text{ C}$                               | 30 mn  |
| statique                |                      |                                                       |        |
| vide $10^{-5}$ torr     |                      | à $400^\circ \text{ C}$                               | 60 mn  |

Ramené à la température ambiante le catalyseur reste 12 heures sous vide.

Ce prétraitement a pour but de réduire lentement le catalyseur et d'éliminer le maximum d'impuretés dans le laps de temps imparti à  $400^\circ \text{ C}$  soit 4 heures.

Les conditions des réactions de chimisorption sont rapportées dans le tableau III.

| GAZ            | REACTION | TEMPERATURE | PRESSION |
|----------------|----------|-------------|----------|
| O <sub>2</sub> | 1        | ambiante    | 100 Torr |
| H <sub>2</sub> | 2        | 70° C       | 7 "      |
| O <sub>2</sub> | 3        | ambiante    | 100 "    |
| H <sub>2</sub> | 4        | 70° C       | 7 "      |
| CO             | 5        | ambiante    | 100 "    |
| O <sub>2</sub> | 5a       | ambiante    | 100 "    |
| H <sub>2</sub> | 6        | 70° C       | 100 "    |
| O <sub>2</sub> | 7        | ambiante    | 100 "    |
| CO             | 8        | ambiante    | 100 "    |

TABEAU III

### 3°) CYCLE HYDROGENE-OXYGENE

Les valeurs obtenues pour la première adsorption de l'oxygène (réaction 1) ne sont pas du tout reproductibles; l'équilibre d'adsorption-désorption n'est pas atteint probablement en raison du nettoyage par l'oxygène des impuretés pouvant encore se trouver sur la surface métallique.

L'adsorption d'hydrogène a été conduite à 70° C sous 7 Torr car dans ces conditions, selon Aben (36) et Uehara (53), la formation de PdH est certaine et l'hydrogène absorbé par le métal peut-être éliminé par une désorption de 30 mn.

Cette durée est confirmée par nos expériences qui font apparaître une valeur de l'adsorption irréversible d'oxygène (réactions 3 et 7) plus grande avec une désorption inférieure à 30 mn; les valeurs observées sont sensiblement constantes pour

des durées allant de 30 mn à 2 heures.

L'eau formée dans les réactions 2, 3, 4, 5a et 7 est retenue par le support.

De nos mesures nous avons retenu les valeurs obtenues pour les réactions 3 et 7 qui présentent une très bonne reproductibilité (tableaux IV<sub>a</sub>, IV<sub>b</sub>) et les aires ainsi calculées (54) figurent dans les tableaux V<sub>a</sub> et V<sub>b</sub>.

Soit:

- m La masse de gaz chimisorbé en mg par g de solide
- me La masse de gaz chimisorbé en mg par g de Pd
- M Masse moléculaire du gaz en mg
- $\bar{v}$  Le nombre de sites actifs par m<sup>2</sup>,  $1,2 \times 10^{19}^*$
- N Nombre d'Avogadro
- n Nombre de sites actifs occupés par une molécule chimisorbée soit 2
- M' La masse moléculaire du palladium en g
- La masse volumique du palladium,  $11,97 \times 10^6$  g/m<sup>3</sup>
- $\rho$  En remarquant qu'à un site de Pd correspond 3/2 O

L'aire par gramme de catalyseur est donnée par:

$$S = \frac{2 m \cdot N \cdot n}{3 M \cdot \bar{v}} \quad \text{m}^2/\text{g de cat.}$$

L'aire par gramme de métal

$$S' = \frac{2 me \cdot N \cdot n}{3 M \cdot \bar{v}} \quad \text{m}^2/\text{g de Pd}$$

\* Le nombre d'atomes de palladium par m<sup>2</sup> varie respectivement de  $0,94 \times 10^{19}$  à  $1,54 \times 10^{19}$  pour les plans (110) et (111). La valeur moyenne de  $1,2 \times 10^{19}$  conduit à accepter une erreur maximale de 15% dans le rapport atome d'hydrogène/atome de palladium exposé (36).

La dispersion

$$\% D = \frac{2 \pi e \cdot n \cdot M'}{3 M} \times 100$$

Et la taille de cristallites

$$\bar{\Phi} = \frac{6}{S' \rho}$$

#### 4°) ECHANGE DE L'HYDROGENE CHIMISORBE PAR LE CO

Selon les réactions 2, 3, 4 et 7 l'hydrogène réagit avec l'oxygène formant de l'eau qui reste chimisorbée et vice versa.

Les valeurs de la chaleur d'adsorption de l'hydrogène et du CO sur Pd sont encore discutées, en particulier les résultats divergent suivant que les auteurs opèrent sur film métallique ou sur filament. Il semble cependant que les valeurs sont du même ordre pour H<sub>2</sub> et CO.

Les chaleurs d'adsorption du CO: 15 k cal mole<sup>-1</sup> (55), et de H<sub>2</sub>: 10 k cal mole<sup>-1</sup> (56) rendent l'échange possible en jouant sur les différents paramètres thermodynamiques (pression - température). Cela nous a amenés à essayer de déplacer l'hydrogène chimisorbé par CO (réaction 5) et CO chimisorbé par l'hydrogène (réaction 6).

L'échange de H<sub>2</sub> par CO ainsi réalisé n'est pas total pour tous les catalyseurs car le support semble avoir un effet sur la liaison Pd - H, entraînant un déplacement différent selon la nature du support et le mode d'imprégnation. Il y aura donc une certaine quantité d'hydrogène non échangé qui peut-être titrée par l'oxygène complétant ainsi les valeurs de recouvrement

IMPREGNATION:  $\text{Pd Cl}_2 + \text{HCl}$

ADSORPTION IRREVERSIBLE  $\mu\text{g}/300 \text{ mg CAT}$

|                 | $\text{O}_2$ | CO  | RAPPORT | $\text{O}_2$ | CO  | $\text{O}_2$ | ECHANGE |
|-----------------|--------------|-----|---------|--------------|-----|--------------|---------|
| REACTION        | (7)          | (8) | CO/O    | (3)          | (5) | (5a)         | H--CO % |
| CATA-<br>LYSEUR |              |     |         |              |     |              |         |
| C- 2            | 45           | 45  | 0,86    | 60           | 58  | 14           | 85,4    |
| C- 6            | 30           | 27  | 0,77    | 30           | 30  | 4            | 86,0    |
| C- 13           | 54           | 44  | 0,69    | 50           | 30  | 20           | 52,0    |
| C- 25           | 30           | 24  | 0,68    | 32           | 18  | 10           | 50,0    |
| C- 0            | 24           | 8   | 0,16    | 40           | 36  | -24          | 80,0    |
| C-100           | 206          | 250 | 1,06    | 190          | 208 | 188          | 96,3    |

TABLEAU IV<sub>a</sub>

IMPREGNATION:  $\text{Pd (NH}_3)_2 \text{Cl}_2 + \text{NH}_4 \text{OH}$

ADSORPTION IRREVERSIBLE  $\mu\text{g}/300 \text{ mg CAT}$

|                 | $\text{O}_2$ | CO  | RAPPORT | $\text{O}_2$ | CO  | $\text{O}_2$ | ECHANGE |
|-----------------|--------------|-----|---------|--------------|-----|--------------|---------|
| REACTION        | (7)          | (8) | CO/O    | (3)          | (5) | (5a)         | H--CO % |
| CATA-<br>LYSEUR |              |     |         |              |     |              |         |
| E- 2            | 22           | 24  | 0,94    | 22           | 14  | 10           | 56,0    |
| E- 6            | 32           | 28  | 0,77    | 42           | 28  | 8            | 58,0    |
| E- 13           | 42           | 30  | 0,60    | 38           | 28  | 16           | 63,0    |
| E- 25           | 37           | 23  | 0,54    | 32           | 38  | 3            | 100,0   |
| E- 0            | 176          | 16  | 0,08    | 196          | 208 | -34          | 93,0    |
| E-100           | 98           | 120 | 1,06    | 80           | 80  | 112          | 88,0    |

TABLEAU IV<sub>b</sub>

IMPREGNATION:  $\text{Pd Cl}_2 + \text{HCl}$

|    | CATALY<br>SEUR | ADSirr $\text{O}_2$ | AIRE METALLIQUE           |                          | DISPERSION | $\bar{\Phi}$ |
|----|----------------|---------------------|---------------------------|--------------------------|------------|--------------|
|    |                | mg/g cat            | $\text{m}^2/\text{g cat}$ | $\text{m}^2/\text{g Pd}$ | D %        | Å            |
| C- | 2              | 0,150               | 0,3139                    | 31,39                    | 6,61       | 191          |
| C- | 6              | 0,099               | 0,2072                    | 20,72                    | 4,36       | 289          |
| C- | 13             | 0,1782              | 0,3729                    | 37,29                    | 7,85       | 160          |
| C- | 25             | 0,099               | 0,2072                    | 20,72                    | 4,36       | 289          |
| C- | 0              | 0,079               | 0,1653                    | 16,53                    | 3,48       | 360          |
| C- | 100            | 0,679               | 1,4211                    | 142,11                   | 29,94      | 42           |

TABLEAU  $V_a$

IMPREGNATION:  $\text{Pd (NH}_3)_2 \text{Cl}_2 + \text{NH}_4 \text{OH}$

|    | CATALY<br>SEUR | ADSirr $\text{O}_2$ | AIRE METALLIQUE           |                          | DISPERSION | $\bar{\Phi}$ |
|----|----------------|---------------------|---------------------------|--------------------------|------------|--------------|
|    |                | mg/g cat            | $\text{m}^2/\text{g cat}$ | $\text{m}^2/\text{g Pd}$ | D %        | Å            |
| E- | 2              | 0,0726              | 0,1519                    | 15,19                    | 3,20       | 390          |
| E- | 6              | 0,1056              | 0,2210                    | 22,10                    | 4,65       | 270          |
| E- | 13             | 0,1386              | 0,2900                    | 29,00                    | 6,11       | 206          |
| E- | 25             | 0,1221              | 0,2555                    | 25,55                    | 5,38       | 271          |
| E- | 0              | 0,5808              | 1,2156                    | 121,56                   | 25,61      | 49           |
| E- | 100            | 0,3230              | 0,6760                    | 67,60                    | 14,24      | 89           |

TABLEAU  $V_b$

à 100%. La consommation d'oxygène due à la réaction 5a n'est due en rien à une interaction CO - O chimisorbé car des expériences préliminaires ont montré que dans nos conditions opératoires des catalyseurs ayant directement chimisorbé CO n'adsorbent pas l'oxygène.

Par contre l'échange de CO par H<sub>2</sub> est total ainsi que le montre un cycle de titration par l'oxygène (réaction 3 après un cycle H<sub>2</sub> - O<sub>2</sub> et réaction 7 après un cycle CO - H<sub>2</sub>).

L'avantage est de pouvoir éliminer CO chimisorbé sans passer par la réaction d'oxydation jusqu'à CO<sub>2</sub> qui s'effectue vers 350° C (50) et présente l'inconvénient de modifier sensiblement le catalyseur par dépôt de carbone par exemple.

Les valeurs d'échange obtenues sont rapportées dans les tableaux IV<sub>a</sub> et IV<sub>b</sub> et font apparaître des différences notables suivant le support; le pourcentage d'hydrogène échangé par CO en fonction de la teneur en alumine du support est donné sur la Fig. 3.

Remarque: Les deux catalyseurs supportés par la silice se conduisent dans la réaction 5a d'une façon différente des autres, alors que l'on observe généralement un gain de poids dans cette réaction on a ici une perte de poids. L'explication de ce fait n'est pas connue, pour l'instant on pourrait l'attribuer à la désorption de CO<sub>2</sub> formé ou H<sub>2</sub>O.

#### 5°) CHIMISORPTION DE CO SUR PALLADIUM AYANT CHIMISORBE O<sub>2</sub>

Les variations observées dans l'échange de H<sub>2</sub> par CO nous ont amené à envisager l'échange de O<sub>2</sub> par CO avec l'espoir de retrouver un phénomène analogue. Les résultats figurent dans les tableaux IV<sub>a</sub> et IV<sub>b</sub> (réaction 8) et font plutôt apparaître une addition qu'un échange.

Le rapport CO/O en fonction de la teneur en alumine du support (Fig. 4), obtenu d'après la réaction 8 montre un compor-



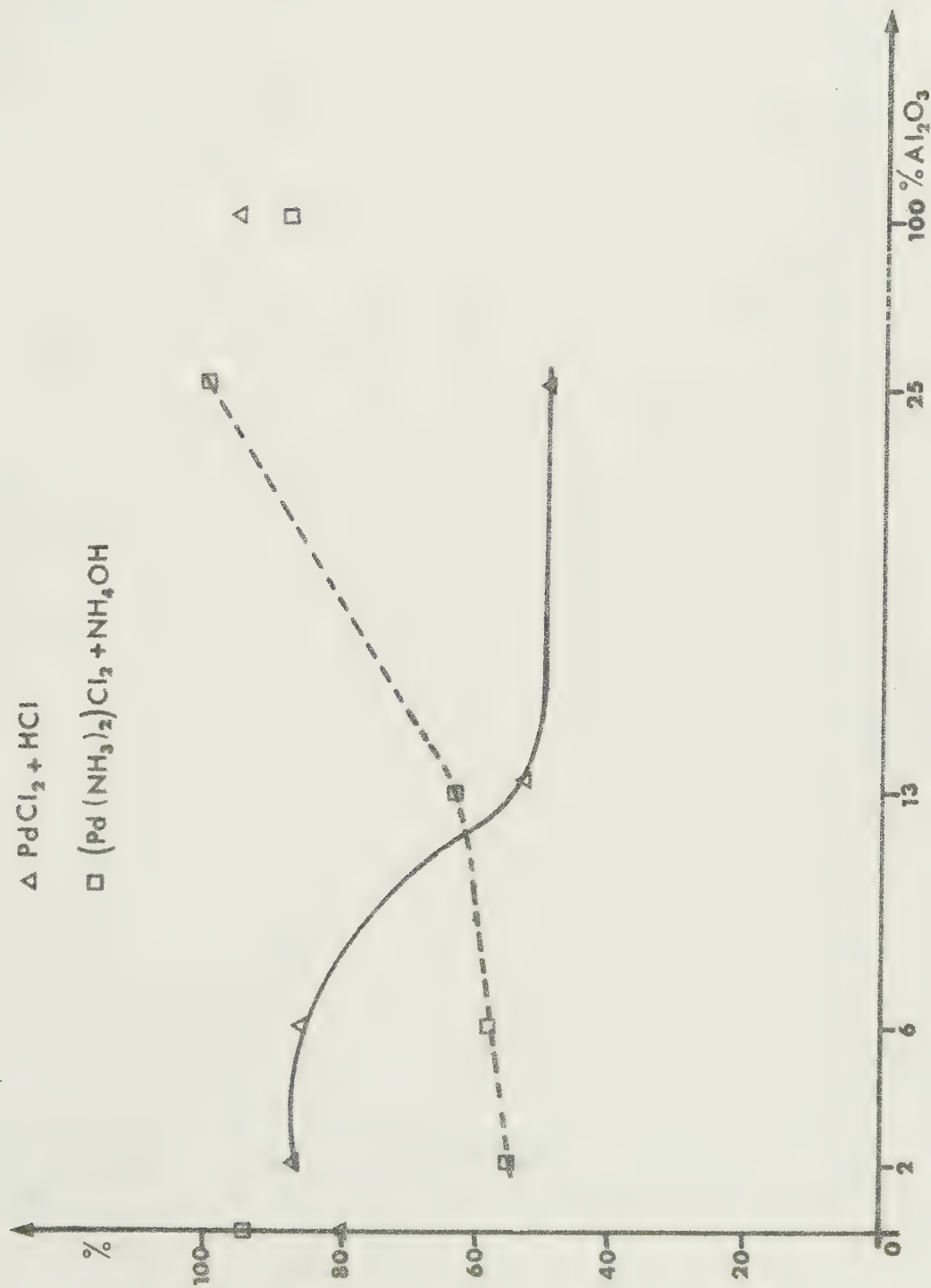


FIG. 3: POURCENTAGE D'HYDROGENE ECHANGE PAR LE CO, EN FONCTION DE LA TENEUR EN ALUMINE



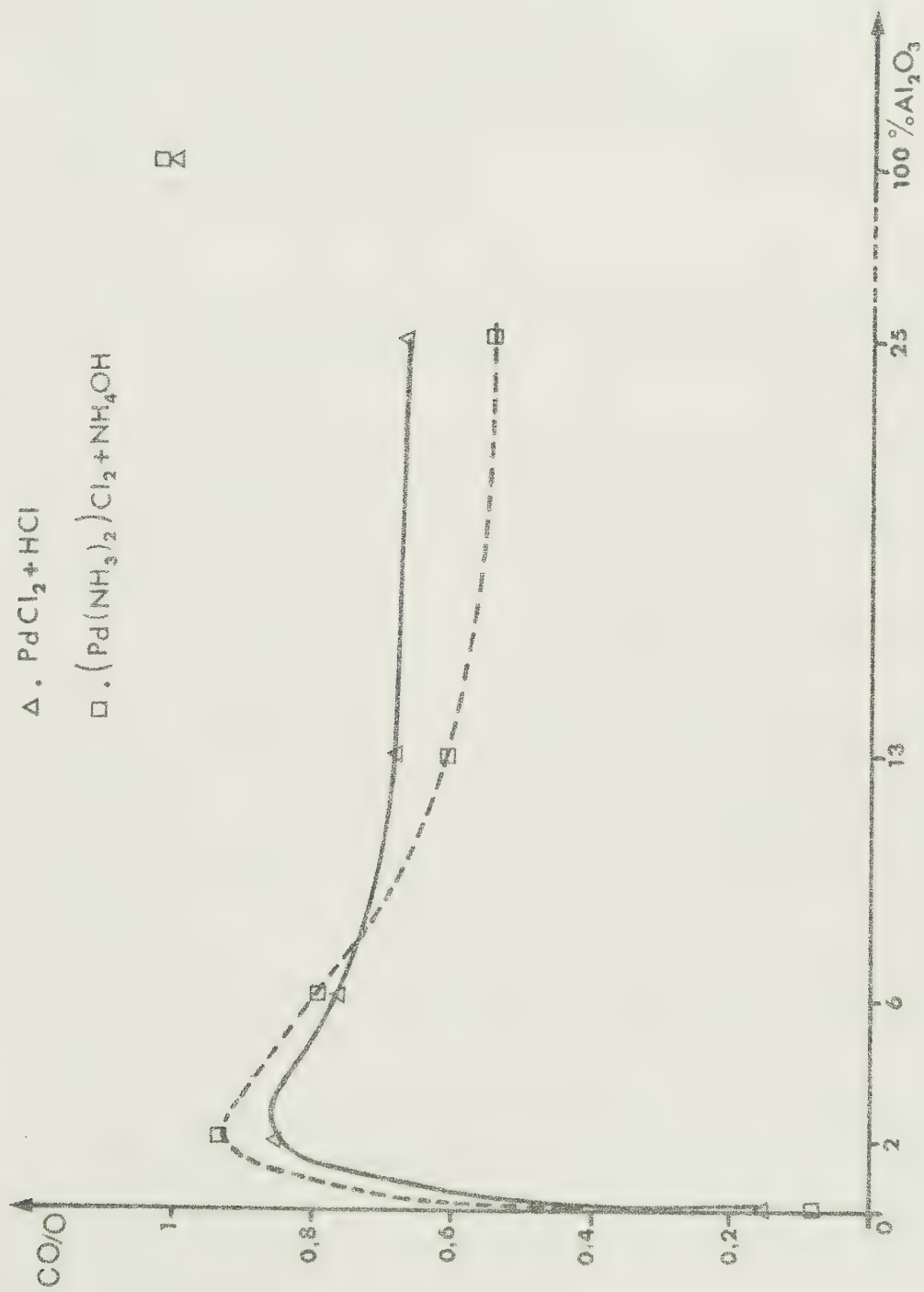


FIG. 4: ADSORPTION DE CO SUR PALLADIUM AVANT CHIMISORBE DE L'OXYGENE



tement nettement différent suivant les supports; la nature de liaison ou du composé Pd-O-CO n'a pas été défini, cependant la présence de CO<sub>2</sub> restant chimisorbé sur le support est peu probable (50), signalons également que l'espèce Ni - O - CO a été mise en évidence par IR dans l'étude de l'adsorption du CO à 35° C sur nickel supporté (57).

#### 6°) ADSORPTION DE L'HYDROGENE SUR LES METAUX, EXISTENCE DE DEUX TYPES D'HYDROGENE

Il n'existe que peu de résultats publiés sur l'adsorption de l'hydrogène sur palladium (36, 50, 58). Cependant un seul type de chimisorption d'hydrogène a été mis en évidence par désorption éclair sur un filament de palladium (59).

Par contre l'adsorption d'hydrogène sur platine a fait l'objet de nombreuses études.

Mignolet (60, 61) fait apparaître deux formes d'hydrogène adsorbé sur le platine, confirmées plus tard par Takaishi (62) et Bond (63, 64, 65) l'une est fortement adsorbée et correspond à l'hydrogène interstitiel, l'autre plus faiblement liée au métal par un lien de caractère covalent reste juste au dessus de la surface.

Toya et Horiuti (66, 67) attribuent même à cette entité faiblement adsorbée un caractère ionique partiel du type  $\text{Pt}^{\delta+} - \text{H}^{\delta-}$ .

Différents travaux sur les métaux supportés recoupent ces résultats: existence de deux centres d'adsorption sur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (56, 68) ayant des énergies de désorption de 10 et 23 kcal/mole, deux bandes IR mises en évidence par Eischens (69) à 2110 et 2060 cm<sup>-1</sup>.

L'étude de l'influence de la vapeur d'eau et de l'oxy-

gène amène Eley, Moran et Rochester (70) à proposer l'oxyde de platine comme site d'adsorption; les sites forts correspondraient à l'interaction d'un atome d'hydrogène chimisorbé sur PtO avec un groupement hydroxyle de l'alumine. Ces propriétés semblent être en relation étroite avec la nature du support (71).

L'Iridium déposé (72) fait aussi apparaître deux formes d'hydrogène adsorbées correspondant à deux sites  $S_2$  et  $S_3$ . Les sites  $S_2$  d'adsorption faible sont attribués à du métal qui n'est pas entièrement réduit, les sites  $S_3$  d'adsorption forte relèvent de la formation d'hydrures et apparaissent avec une phase métallique.

Nous pouvons donc expliquer les différents taux d'échange H - CO pour les catalyseurs par l'existence de deux formes d'hydrogène chimisorbé l'une faible (haut taux d'échange) et une autre forte (faible taux d'échange); l'importance relative de ces deux formes dépend d'une part de l'acidité du support et d'autre part de la solution d'imprégnation.

Par contre la formation du composé PdO - CO ne dépend que de l'acidité du support, et la solution d'imprégnation n'a pas une influence importante.

Il pourrait être intéressant d'étudier l'influence du pH des solutions d'imprégnation en vue d'une étude systématique de ce phénomène.

CHAPITRE III

MESURE DE L'ACTIVITE

CATALYTIQUE DES CATALYSEURS

FRAICHEMENT REDUITS



## I. APPAREILLAGE

La technique employée consiste à placer à la sortie du circuit réactionnel le système d'injection d'un circuit chromatographique, le réactif passe en continu sur le catalyseur et à intervalles de temps donnés un échantillon est soumis à l'analyse. Les deux circuits sont indépendants et il y n'a pas de problèmes de transfert d'échantillon, si les conditions réactionnelles sont modifiées celles de l'analyse ne le sont pas et les résultats sont directement exploitables.

L'appareil est représenté Fig. 5.

### 1°) CIRCUIT REACTIONNEL

Il se compose:

- D'un système d'épuration des gaz "P", tamis moléculaires pour l'eau, catalyseur R 311 de la B A S F pour l'oxygène.
- D'un système de saturation "S" fixant la pression partielle du réactif par barbotage du gaz porteur à une température maintenue constante.
- D'un réacteur "R" d'un volume de  $2\text{ cm}^3$  permettant le préchauffage des gaz dans sa partie supérieure et placé dans la zone isotherme d'un four à température thermorégularisé.
- D'un système de mesure des débits par débitmètre à bulle de savon.

### 2°) CIRCUIT CHROMATOGRAPHIQUE

Le chromatographe utilisé est du type "1609" F et M à ionisation de flamme. Les conditions de travail sont les suivantes:

Colonne: En acier inoxydable remplie de chromosorb 6 A.W. traité au diméthylchlorosilane (D.M.C.S.) et imprégné à 4% de carbowax 20 M.

Température: 80° C.

Débit azote: 4,2 l/h.

### 3°) REACTIFS

- $H_2$  et  $N_2$  (R) sont fournis par l'Air Liquide.
- Benzène et isopropanol sont des produits Merck et Flucka; aucune impureté n'est décelable par chromatographie.

### 4°) ETALONNAGE

Les étalonnages ont été faits à partir des courbes de pression de vapeur saturante de benzène et d'isopropanol.

Le graphique  $\text{Log } P = f\left(\frac{1}{T}\right)$  fournit les valeurs des pressions à une température donnée du saturateur.

La réponse chromatographique diffère selon les produits et pour une même pression. Les facteurs de proportionnalité pour le couple cyclohexane/benzène et isopropanol/propène sont respectivement 1,5 et de 0,35.

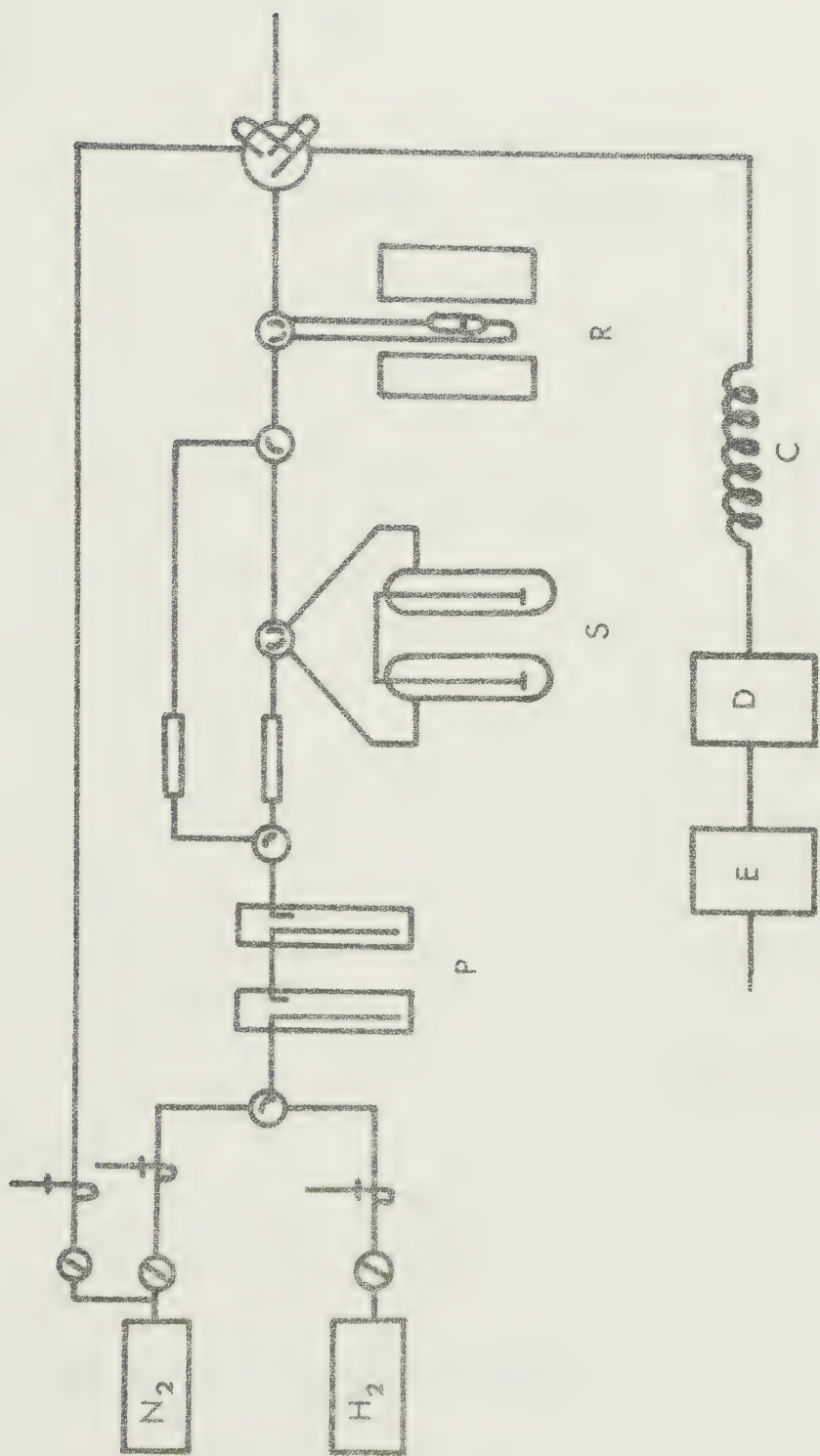


FIG. 5 SCHEMA D'APPAREILLAGE



Le volume d'échantillon soumis à l'analyse est de 0,050 ml où 50 microlitres.

#### 5°) ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA DIFFUSION

##### DIFFUSION INTERGRANULAIRE:

Il convient de choisir une masse facilement mesurable et d'éviter le régime diffusionnel. La Fig. 6 rapporte des mesures d'activité effectuées avec des masses variant de 25 à 200 mg à une température où le taux de transformation à l'équilibre est très proche de 100%; un régime diffusionnel apparaît pour des masses de catalyseur  $> 100$  mg.

Nous nous limiterons à des quantités comprises entre 25 et 100 mg.

##### DIFFUSION INTRAGRANULAIRE:

Sur les catalyseurs Pt/silice-alumine la taille des particules n'exerce pas d'influence (11). Or les catalyseurs étudiés ici sont très analogues et les vitesses mesurées sont du même ordre de grandeur, on peut penser que la diffusion intragranulaire n'intervient pas.

D'autre part, Weisz (73) donne un critère pratique pour estimer l'importance de la diffusion intragranulaire, c'est la grandeur  $\Phi$ :

$$\Phi = \frac{dn}{dt} \cdot \frac{1}{c} \cdot \frac{R^2}{D_{\text{eff}}}$$

$$\frac{dn}{dt} = \text{Vitesse de la réaction en moles/s. cm}^3.$$

$$c = \text{Concentration du réactif en moles/cm}^3.$$



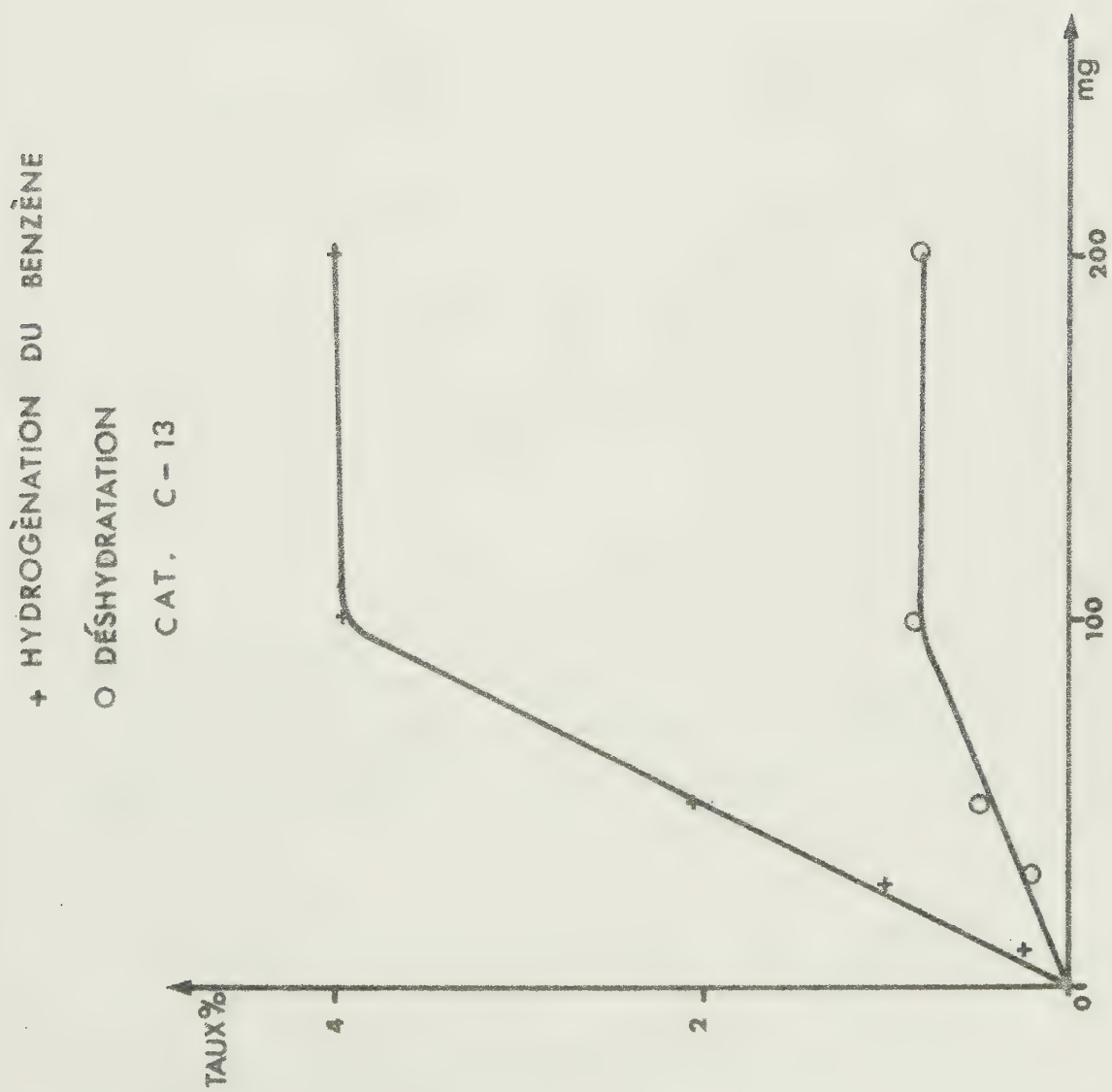


FIG. 6: VARIATION DE L'ACTIVITE EN FONCTION DE LA MASSE D'UN CATALYSEUR FRAIS



R = Rayon du grain en cm.

$D_{\text{eff}}$  = Diffusibilité efficace en  $\text{cm}^2/\text{s}$ .

Tant que  $\Phi \leq 10^{-1}$  la diffusion intragranulaire n'a aucun effet.

Dans notre cas:

|                  | Benzène                | Isopropanol   |
|------------------|------------------------|---------------|
| $\frac{dn}{dt}$  | $= 4.5.10^{-6}$        | $1.5.10^{-6}$ |
| c                | $= 3.3.10^{-6}$        | $1.3.10^{-6}$ |
| R                | $= 10^{-2} \text{ cm}$ | $10^{-2}$     |
| $D_{\text{eff}}$ | $\simeq 10^{-3}$       | $10^{-3}$     |
| d'où: $\Phi$     | $= 1.3.10^{-1}$        | $1.1.10^{-1}$ |

D'après Weisz, dans ces conditions la diffusion ne limite pas le processus. Remarquons que dans l'hypothèse où la diffusion interviendrait, ce phénomène aurait tendance à donner une vitesse plus faible pour les catalyseurs les plus actifs donc à diminuer les écarts d'activité.

## II. HYDROGENATION DU BENZENE

Les mesures d'activité catalytique hydrogénante ont été faites sans jamais dépasser un taux de conversion de 10%, et

à des températures telles que l'équilibre de la réaction soit presque entièrement déplacé vers le cyclohexane; on mesure donc alors vraiment l'activité catalytique de l'hydrogénation seule.

Nous avons cherché à déterminer un domaine où l'ordre par rapport au benzène soit nul (39); l'ordre est pratiquement zéro dans le domaine étudié comme le montrent les valeurs obtenues rapportées dans le tableau VI.

| TEMP. | PIC<br>$C_6H_{12}$ | TORR<br>$C_6H_6$ |
|-------|--------------------|------------------|
| 8° C  | 1,7                | 39,80            |
| 10° C | 1,7                | 45,90            |
| 14° C | 1,7                | 56,20            |
| 20° C | 1,5                | 77,60            |

TABIEAU VI

### 1°) MODE OPERATOIRE

50 mg de catalyseur sont réduits à 400° C pendant 2 heures, sous un débit d'hydrogène de 120 ml/mn; après réduction, la température est ramenée à 140° C et le débit à 60 ml/mn d'hydrogène. Le benzène est introduit sous une pression partielle de 56,2 torr.

### 2°) RESULTATS

Les mesures d'activité sont faites toutes les dix minutes. Le seul produit de la réaction est le cyclohexane; la présence éventuelle de cyclonexène ou cyclohexadiène n'a pas été

observée.

L'activité est alors exprimée en taux de conversion; cette procédure permet d'éliminer les variations de réponse du chromatographe qui ne délivre pas toujours le même signal pour un même volume injecté. L'origine de ces variations n'est pas connue et peut résider dans la conception même de la partie électronique de l'appareil.

Le taux de conversion est donné par:

$$\text{Taux } \% = \frac{\text{hauteur pic de cyclohexane}}{\text{hauteur pic du benzène} \times 1,5 + \text{hauteur pic de cyclohexane}} \times 100$$

- 1,5 est le facteur de proportionnalité cyclohexane/benzène.
- Toutes les hauteurs étant ramenées à la même atténuation.

Les résultats obtenus pour les deux séries de catalyseurs sont portés en fonction de la teneur en alumine sur la Fig. 7.

### 3°) DISCUSSION

Les catalyseurs préparés à partir de  $\text{PdCl}_2$ ,  $\text{HCl}$  présentent une activité hydrogénante plus faible que leur homologues obtenus à partir de  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

Dans les deux séries l'activité décroît avec une augmentation de la teneur en alumine; on observe un point singulier pour le catalyseur E-25.

Cette diminution est à rapprocher de la variation du nombre de sites oxydants en fonction de la teneur en alumine (Fig. 1). D'une façon générale on constate donc que les cata-



BENZENE  $\rightleftharpoons$  CYCLOHEXANE

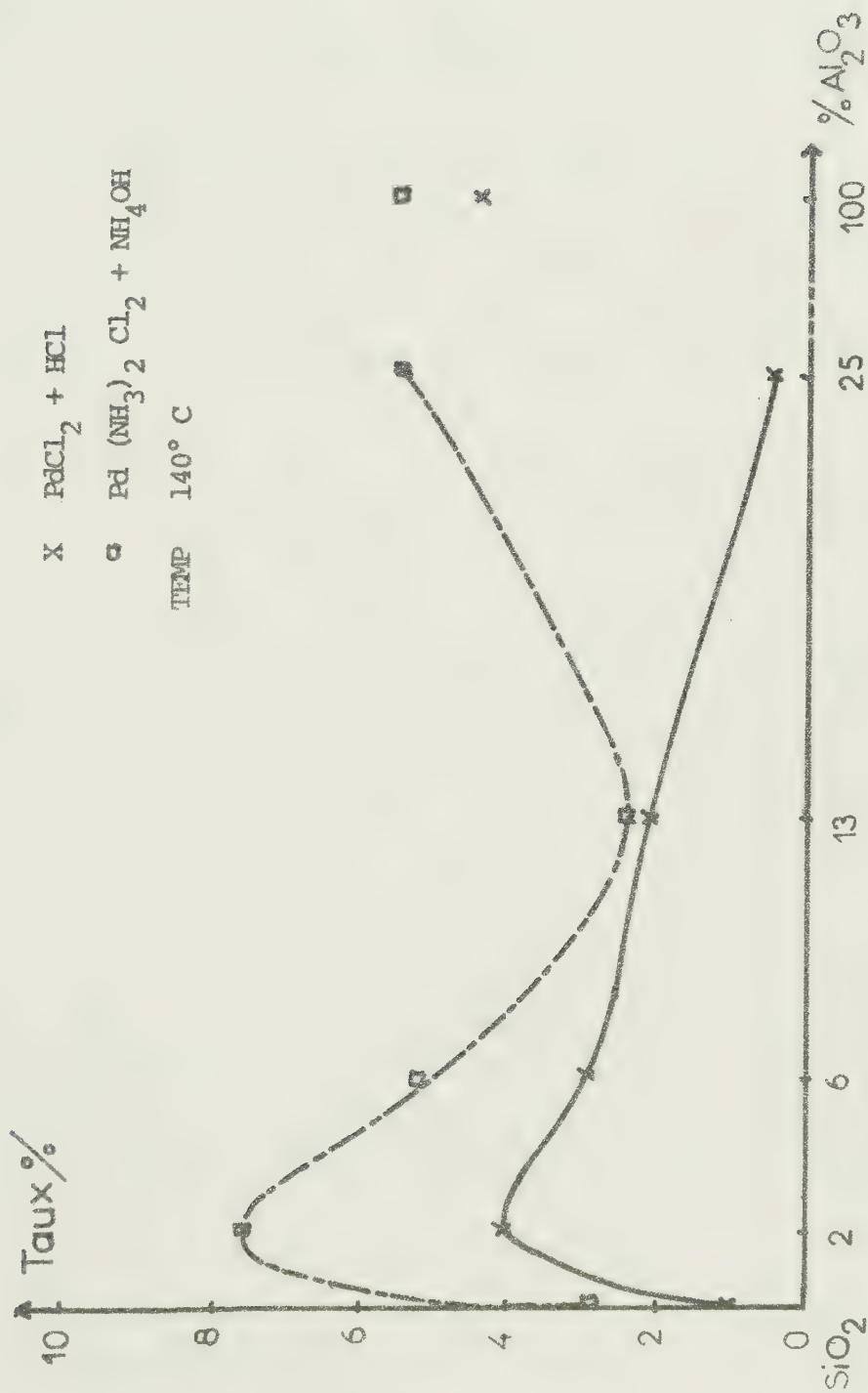


FIG. 7: VARIATION DE L'ACTIVITE EN FONCTION DE LA TENUEUR EN ALUMINE DES CATALYSEURS FRAIS



lyseurs ont une activité par gramme qui décroît:

- a) Quand on dépose le palladium par un composé chloré comme  $\text{PdCl}_2$ .
- b) Quand la force oxydante du support croît.

L'influence de la présence de sites oxydants sur l'activité hydrogénante est donc réelle, mais il faut corriger les résultats obtenus en tenant compte de la dispersion du métal, ce qui sera effectué dans le chapitre IV de cet exposé.

### III. DESHYDRATATION DE L'ISOPROPANOL.

Comme pour le benzène nous sommes restés en deça du taux de transformation de 10% et au préalable nous avons déterminé l'activité déshydratante des supports seuls.

#### 1°) MODE OPERATOIRE

50 mg de solide sont réduits à 400° C pendant 2 heures sous un débit d'hydrogène de 120 ml/mn; la température du four est alors ramenée à 110°C et le débit d'azote à 30 ml/mn. Le gaz vecteur azote est saturé en isopropanol à une pression partielle de 22,4 torr, dans ces conditions, la réaction est d'ordre zéro.

#### 2°) RESULTATS

La réaction conduit au propène et à l'acétone; cette dernière n'existe qu'à l'état de traces et ne modifie en rien

la valeur du taux de conversion calculé à partir du propène.

Le taux de conversion est donné par:

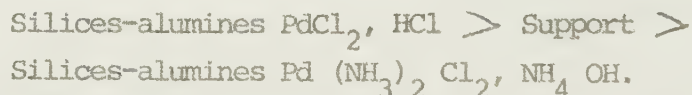
$$\text{Taux \%} = \frac{\text{hauteur du pic de propène} \times 0,35}{\text{hauteur du pic d'isopropanol} + \text{h du pic de propène} \times 0,35} \times 100$$

- 0,35 est le facteur de proportionnalité isopropanol/propène.
- Toutes les hauteurs sont ramenées à la même atténuation.

Les valeurs obtenues sont portées Fig. 8 en fonction de la teneur en alumine.

### 3°) DISCUSSION

On remarque sur les graphiques de la Fig. 8 que les activités deshydratantes vis à vis de l'isopropanol se présentent dans l'ordre suivant:



La présence de palladium déposé sélectivement sur les centres acides devrait naturellement entraîner une activité maximale pour le support seul, sauf si le Pd non entièrement réduit participe à la réaction auquel cas l'activité serait au mieux inchangée.

La position particulière des solides imprégnés par  $\text{PdCl}_2, \text{HCl}$  nous a amené à considérer de plus près le rôle du chlore. On sait d'une part que ce traitement d'imprégnation crée des sites oxydants, d'autre part que tout le chlore n'est pas éliminé lors de la réduction (tableau II). Si le chlore

ISOPROPANOL  $\xrightarrow{\text{PdCl}_2 + \text{HCl}}$  PROPENE

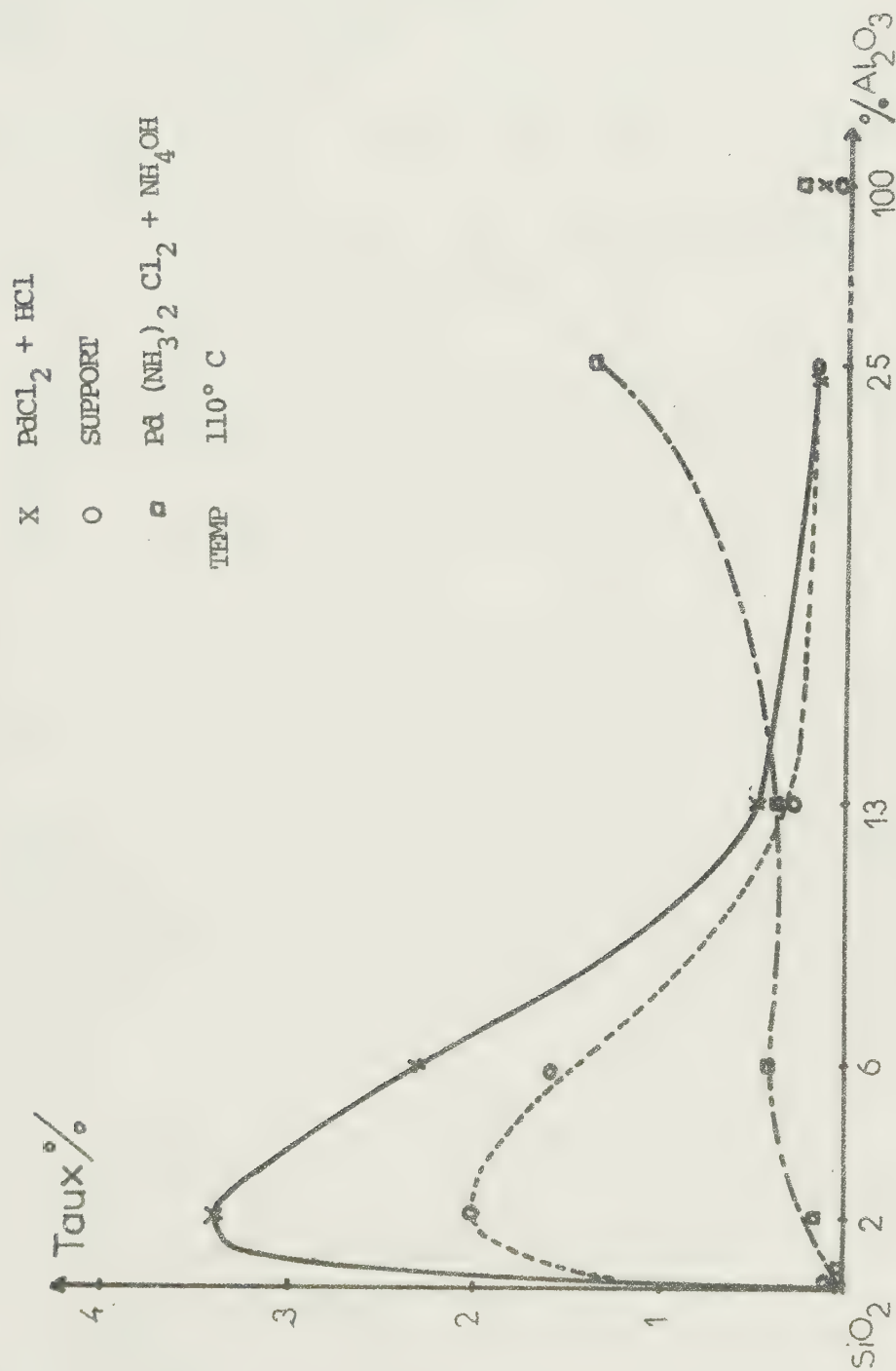


FIG. 8: VARIATION DE L'ACTIVITE EN FONCTION DE LA TENEUR EN ALUMINE DES CATALYSEURS FRAIS



intervient dans cet accroissement de l'activité le solide non réduit serait un catalyseur encore plus riche en chlore.

L'activité en a été mesurée (tableau VII) et permet de préciser le rôle du chlore comme facteur d'accroissement des capacités acides.

Remarquons que le chlore présent dans  $\text{Pd} (\text{NH}_3)_2 \text{Cl}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$  ne donne pas lieu aux mêmes phénomènes, et le comportement de E-25 reste inexpliqué.

Ces phénomènes peuvent être expliqués de la façon suivante: avec  $\text{Pd} (\text{NH}_3)_2 \text{Cl}_2$  on a une diminution d'activité; or Pichat (74) a observé que le  $\text{NH}_3$  est desorbé sous vide (1 h) autour de  $400^\circ \text{C}$ . L'inhibition ne vient pas de  $\text{NH}_3$ , donc le résultat obtenu montre que le Pd se place sur les sites acides du support.

Avec  $\text{Pd} \text{Cl}_2$ , l'activité déshydratante est plus grande que celle du support, or nous avons vu que ces catalyseurs contiennent du chlore qui peut induire une acidité supplémentaire.

En conclusion: quand on ne chlore pas le support par le sel d'imprégnation, il est possible de mettre en évidence une baisse de l'activité déshydratante qui est caractéristique de l'acidité superficielle. Cette diminution d'acidité montre que le palladium occupe un certain nombre de sites acides du solide initial.

#### TAUX %

|         | NON REDUIT | REDUIT à $400^\circ \text{C}$ |
|---------|------------|-------------------------------|
| CAT C-6 | 7,3        | 2,3                           |
| CAT E-6 | 0,0        | 0,40                          |

TABLEAU VII: Comparaison d'activité déshydratante.



## CHAPITRE IV

### ACTIVITE DES CATALYSEURS

#### APRES CHIMISORPTION



Les traitements sévères auxquels sont soumis les catalyseurs pour obtenir une surface propre et la nature différente de l'activation peuvent entraîner des modifications importantes du support et de l'état de réduction du métal; nous avons donc mesuré les activités hydrogénantes et déshydratantes des catalyseurs ayant subi la chimisorption de  $H_2$ ,  $O_2$  et  $CO$ .

Les variations dans l'activité catalytique entre les solides issus des deux traitements sont rapportées dans le tableau VIII; nous essayerons de déterminer l'origine de ces variations.

| Catalyseur C-6 | Traitement | Vide | Activité<br>Hydrogénante<br>Taux % | Dispersion<br>% |
|----------------|------------|------|------------------------------------|-----------------|
| Activé 400° C  | balance    | oui  | 0,5                                | 4,36            |
| "              | "          | non  | 0,7                                | 6,11            |
| Activé 400° C  | réacteur   | oui  | 1,3                                | 4,46            |
| "              | "          | non  | 2,9                                | -               |

TABLEAU VIII: Influence du traitement de réduction.

#### 1°) ACTIVITE HYDROGENANTE

Après chimisorption de  $H_2$ ,  $O_2$  et  $CO$  le catalyseur est réactivé 1 h à 400° C sous débit d'hydrogène puis les mesures sont faites dans les conditions habituelles (Fig. 9).

Si  $v_1$  est la vitesse de réaction pour le catalyseur frais le rapport  $v_2/v_1$  montre que la baisse d'activité n'est pas constante et qu'elle varie en sens inverse du nombre de sites oxydants (Fig. 10). Il y aurait donc une relation entre la perte d'activité hydrogénante et la présence de ces sites oxydants.



# HYDROGÈNATION DU BENZÈNE

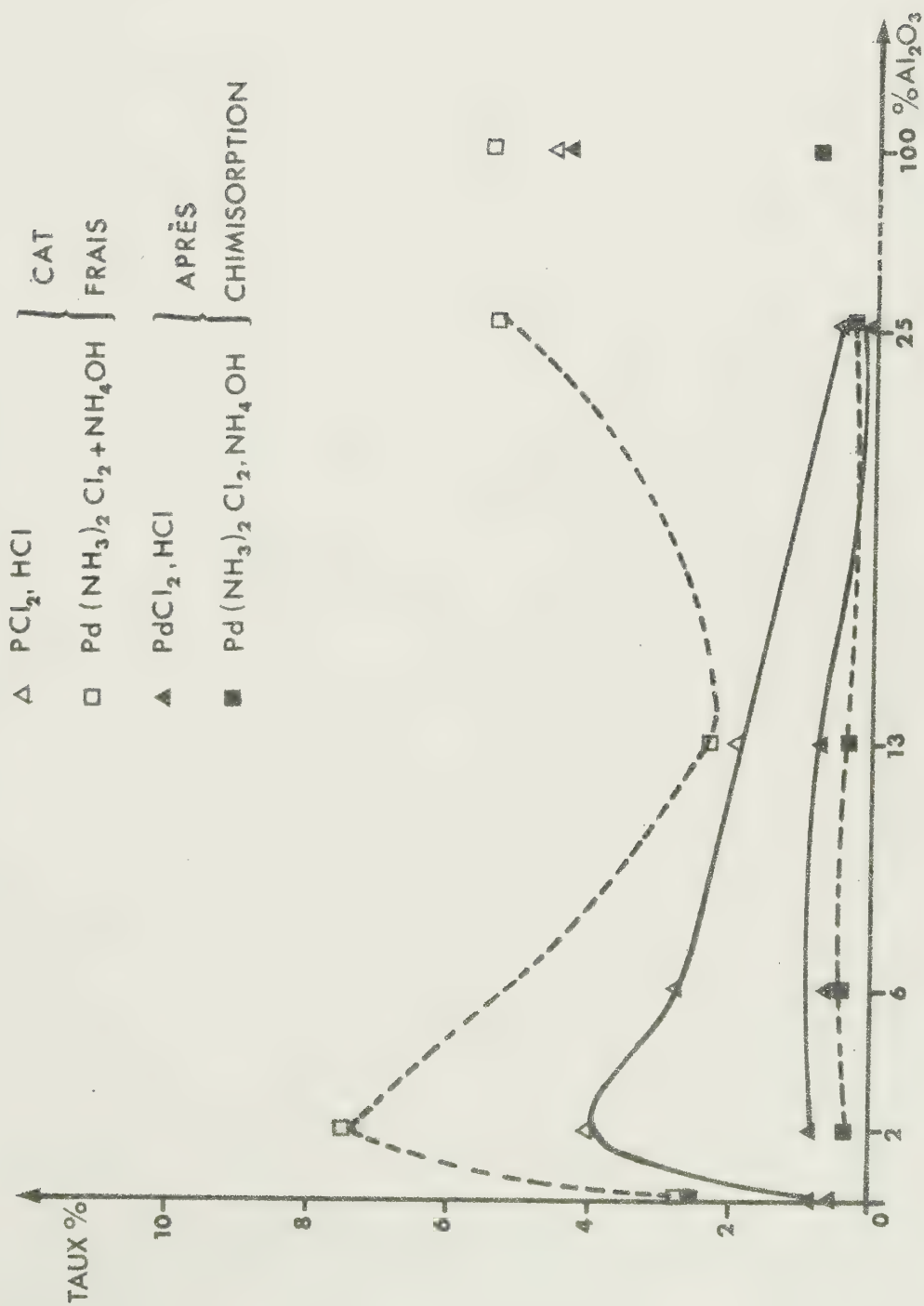


FIG. 9: VARIATION DE L'ACTIVITE EN FONCTION DE LA TENEUR EN ALUMINE DES CATALYSEURS FRAIS ET APRÈS CHIMISORPTION



# HYDROGÈNATION DU BENZÈNE



FIG. 10: RAPPORT DES VITESSES  $V_2/V_1$  - RESISTANCE AU TRAITEMENT PAR L'OXYGENE EN FONCTION DE LA TENEUR EN ALUMINE ( $V_1$  CATALYSEUR FRAIS,  $V_2$  APRES CHIMISORPTION)



Avec des catalyseurs frais nous avons constaté une plus grande activité de la série "E". Après chimisorption le phénomène est inversé et semble ne pouvoir être expliqué que par de forts changements dans l'état de réduction du métal et un frittage simultanés.

La désorption à haute température sous vide énergétique a des effets importants sur le solide car elle contribue à éliminer le chlore et l'eau favorisant le frittage du métal et des variations d'état du support.

Des expériences isolées nous ont renseignés sur l'influence du milieu d'activation et d'une oxydation à température ambiante.

Un catalyseur frais est réduit dans le réacteur puis soumis à l'action de l'air à température ambiante puis réactivé; son activité décroît de 56% après un premier cycle oxydation-réduction et de 66% après un deuxième cycle.

Un même catalyseur frais activé, puis traité 2 heures à 400° C sous courant d'hélium puis réactivé voit son activité réduite de 35%. Ces expériences nous conduisent à attribuer la majeure partie de la perte d'activité à l'influence de l'oxygène.

Nous avons d'autre part étudié l'influence de la température d'activation sur l'activité catalytique du solide réduit à la balance: cette activité passe par un maximum après réduction à 450° C mais cette valeur reste bien inférieure à celle obtenue avec le catalyseur réduit in situ (Fig. 11). La dispersion du métal étant un facteur primordial dans ces études, nous avons examiné par microscopie électronique les catalyseurs E-2 et C-2 après réduction in situ et dans la balance; ces solides ont été choisis en raison de la baisse vraiment importante de l'activité hydrogénante.

Sur les catalyseurs E-2 aucune différence notable



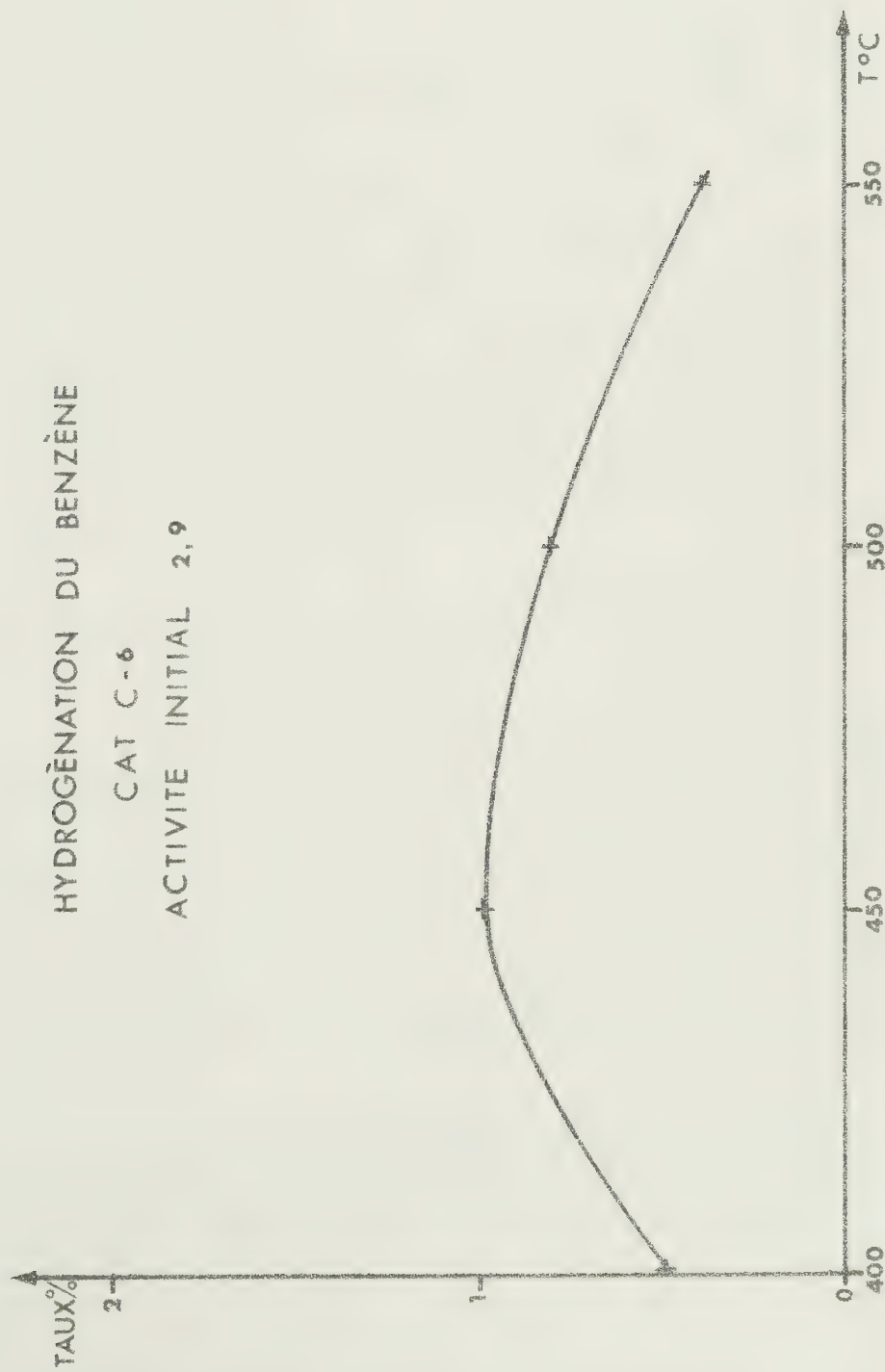


FIG. 11: ACTIVITE D'UN CATALYSEUR APRES CHIMISORPTION EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE REACTIVATION



n'est décelable entre les solides réduits de l'une ou l'autre manière, les deux préparations révèlent une double répartition du palladium: des grains assez fins ( $\bar{\Phi} < 50 \text{ \AA}$ ) coexistant avec d'assez gros grains ( $\bar{\Phi} \sim 250 \text{ \AA}$ ). Les catalyseurs C-2 présentent de légères différences: le solide réduit lentement à la balance ayant une dispersion meilleure et plus homogène que celui réduit dans le réacteur, mais les écarts de dispersion atteignent au mieux un facteur de 2 et ne rendent pas compte de la baisse d'activité hydrogénante.

En conclusion, l'activité hydrogénante des catalyseurs ayant subi la chimisorption de  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  et  $\text{CO}$  est plus faible que celle des catalyseurs frais. Parmi les différents facteurs susceptibles d'expliquer cette baisse d'activité, il semble que le frittage du métal puisse être éliminé; par contre le traitement par l'oxygène même à température ambiante, semble être responsable des effets observés.

## 2°) ACTIVITE DESHYDRATANTE

La mesure de l'activité déshydratante après chimisorption de  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  et  $\text{CO}$  est faite après réactivation à  $400^\circ \text{C}$  pendant 1 heure sous courant d'hydrogène dans les conditions mentionnées au chapitre III.

La diminution d'activité observée également pour cette réaction dans la série "C" peut-être reliée à l'élimination du chlore, qui a pu être vérifiée expérimentalement (tableau II).

Les valeurs assez proches de celles du support peuvent être attribuées à un effet de compensation entre la disparition de certains sites acides et l'activité non négligable du  $\text{Pd}^{\text{II}}$  (Fig. 12).

L'activité des catalyseurs de la série "E" hormis E-25 reste inchangée après chimisorption de  $H_2$ ,  $O_2$  et CO; ces solides ne contenant pas de chlore au départ, les phénomènes de désorption jouent donc moins.

Les catalyseurs Pd sur silice et Pd sur alumine conservent pour "C" et "E" une activité nulle.

Conclusions sur les variations d'activité:

#### HYDROGENANTE:

Nous pensons que la baisse d'activité peut-être reliée à un effet de l'oxygène, puisque la dispersion des divers solides est comparable après les deux types de réduction. Le support manifeste ici encore une certaine influence par le fait que les divers catalyseurs subissent des pertes d'activité très différentes.

Les solides contenant initialement du chlore subissent une perte d'activité plus faible que ceux n'en contenant pas. D'autre part, à l'intérieur d'une même série, la présence de sites oxydants-maximum à 13%  $Al_2O_3$  d'après Kodratoff (13), se traduit par un minimum de baisse d'activité (Fig. 10).

Les différences sensibles de la valeur absolue de la dispersion du platine déposé sur alumine relevées en comparant les travaux de Figueras (75) par chromatographie et ceux de Charcosset (10) par gravimétrie peuvent peut-être s'expliquer par un phénomène de ce type.

En conclusion: nous observons que la désactivation partielle du catalyseur est liée d'une part à la présence de sites oxydants faibles, d'autre part à un effet de l'oxygène. Cet effet de l'oxygène ne peut-être une simple oxydation du métal car il est vraisemblable que celle-ci serait réversible dans les conditions de la réactivation; à l'appui de cette hypothèse

# DESÉHYDRATATION DE L'ISOPROPANOL

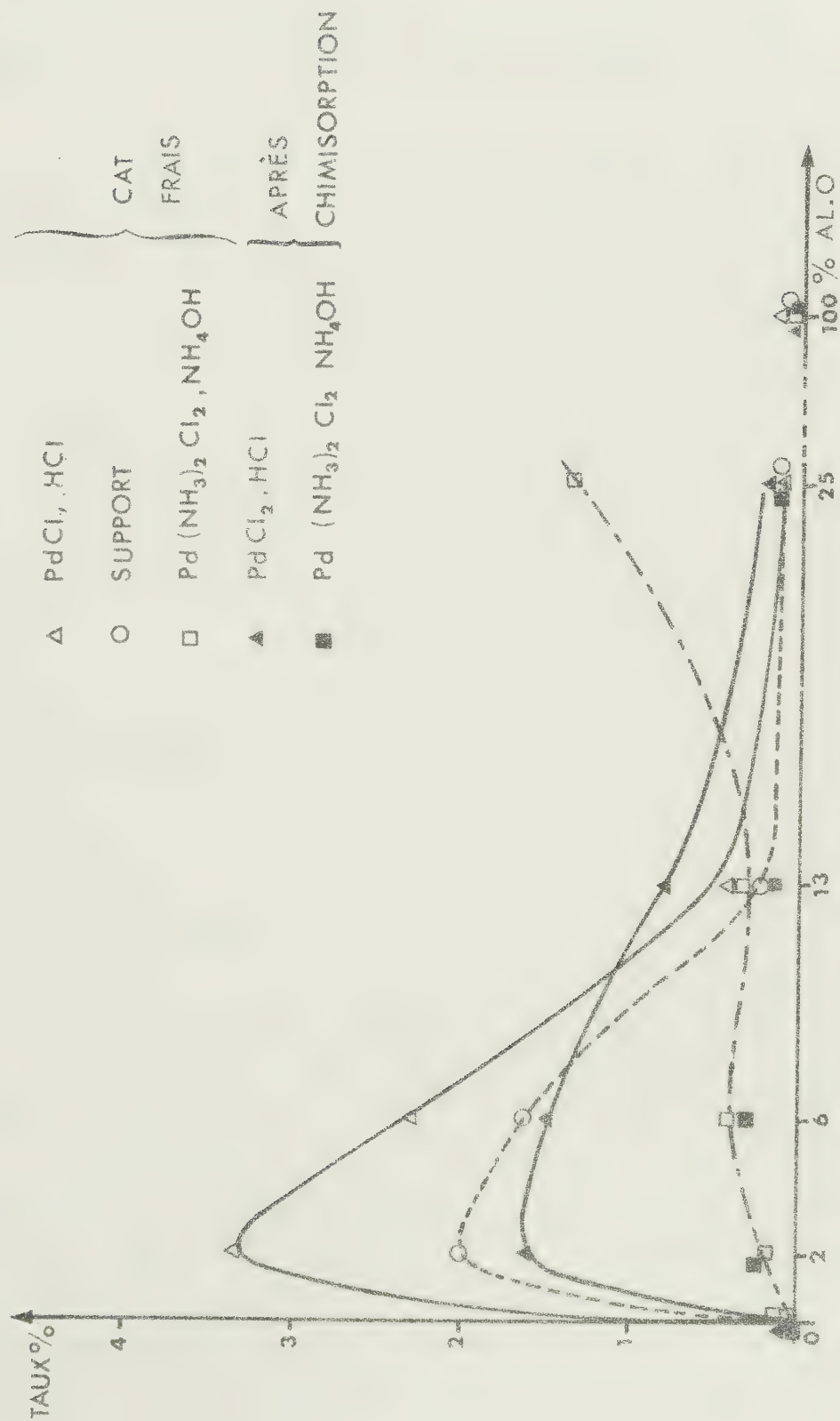


FIG. 12: VARIATION DE L'ACTIVITE EN FONCTION DE LA TENEUR EN ALUMINE DES CATALYSEURS FRAIS ET APRÈS CHIMISORPTION



soulignons que les cycles de chimisorption de  $O_2$  et  $H_2$  à température ambiante donne des résultats très reproductibles et que la réduction du solide à  $450^\circ C$  ne rétablit que 30% de l'activité du catalyseur frais.

L'oxygène exerce une influence remarquable dans la formation des complexes de transfert de charge: Kodratoff (81) a observé que l'oxygène peut avoir deux rôles dans l'augmentation du signal de pérylène<sup>+</sup> sur silice-alumine un effet physique réversible et un effet chimique irréversible dû à la formation de complexes entre pérylène-oxygène et sites oxydants faibles du catalyseur.

Le fait que la perte d'activité semble liée d'une part à la présence d'oxygène, d'autre part à celle des sites oxydants permet d'envisager un phénomène analogue à celui décrit dans le cas des molécules organiques.

L'effet plus fort observé sur le  $K_2$  irait dans le sens de l'explication de Kodratoff puisque ce support ne contient que peu de sites forts; par contre sur  $K_{13}$  les sites sont suffisamment forts pour que l'effet de l'oxygène soit plus faible.

#### DESHYDRATANTE:

Le départ du chlore se traduit par une baisse sensible de l'activité déshydratante des catalyseurs de la série C; par contre ceux de la série E ne sont pas modifiés par le traitement à la thermobalance.

L'activité déshydratante résiduelle des catalyseurs de la série C reste cependant importante: il est possible d'envisager que le palladium non entièrement réduit à l'état métallique possède une activité dans cette réaction, comme c'est le cas pour le nickel (76).

3°) RELATION ENTRE L'AIRE METALLIQUE ET L'ACTIVITE HYDRO-  
GENANTE

Les tentatives pour les relier furent nombreuses, nous rapportons ici quelques résultats significatifs.

Hughes et coll. (77) comparent l'aromatisation du méthylcyclopentane sur  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  à la chimisorption de CO; ils obtiennent ainsi une courbe qui croît rapidement et atteint un palier pour 4 micromoles de CO/g de catalyseur. Dans cette réaction faisant appel à la bifonctionnalité, la vitesse de réaction est limitée par la quantité de Pt aux basses teneurs et par l'acidité de l'alumine au niveau du palier.

Larson et coll. (78) comparent l'aire métallique de catalyseurs Pt sur silice-alumine à leur activité dans l'hydrocracking d'un fuel pour divers % de Pt (0 à 8). Ils obtiennent une courbe régulière qui passe par un maximum pour  $0,7 \text{ m}^2/\text{g}$  de catalyseur. On remarquera que l'acidité du support intervient aussi dans cette réaction test. Germain (48) essaie de relier l'aire métallique d'un catalyseur  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  à l'activité mesurée dans l'aromatisation du triméthyl 1, 1, 3 cyclohexane; en dépit de surfaces non négligeables l'activité reste nulle, ce qui conduit l'auteur à proposer: soit deux types de centres actifs (chimisorption et catalyse) soit des différences dans l'accessibilité de la surface à l'hydrogène et aux hydrocarbures.

Le choix de la réaction apparaît comme important et il est préférable d'éviter les réactions bifonctionnelles; la recherche d'une relation entre l'activité et l'aire métallique nous amène à étudier une réaction qui ne fait intervenir que la phase métallique du catalyseur (hydrogénation du benzène).

Pour nos mesures; l'activité des catalyseurs frais ne peut-être reliée aux valeurs de chimisorption que moyennant l'hypothèse d'une dispersion du métal sensiblement égale sur



FIG. 13: VARIATION DE L'ACTIVITE PAR ATOME DE PALLADIUM EXPOSE EN FONCTION DE LA TENUEUR EN ALUMINE



tous les supports. Compte tenu des variations d'activité obtenues, il nous a paru plus judicieux de comparer les catalyseurs ayant subi la chimisorption de  $H_2$ ,  $O_2$  et  $CO$ ; c'est-à-dire; ceux dont la surface métallique est la mieux connue.

L'activité de ces catalyseurs (Fig. 9 et tableaux  $V_a$  et  $V_b$ ) calculée par atome de palladium fait apparaître une importante diminution de cette activité lorsque le nombre des centres oxydants du support augmente (Fig. 13).

#### Conclusions:

Il semble que le support exerce bien un effet sur l'activité hydrogénante du benzène. On remarque que dans le cas de l'alumine et de la silice pures les activités mesurées, ramenées à l'atome de palladium, sont du même ordre, donc que dans ce cas le support n'intervient pas. Rappelons que dans ces solides le chlore a été éliminé et avec lui les sites oxydants forts qu'il était susceptible d'induire.

Sur les silices-alumines, qui possèdent des sites oxydants "intrinsèques" l'activité est diminuée et les deux séries de catalyseurs ont des activités par atome de palladium exposé voisines.

Il est surprenant à première vue d'obtenir de pareils résultats avec des catalyseurs aussi mal dispersés que ceux là; cependant il faut noter que la chimisorption permet simplement de déduire une taille moyenne de particules. Nous avons vu qu'un certain nombre de petits cristallites subsistent et l'effet du support devrait se traduire principalement sur ces petits agglomérats.



## CHAPITRE V

DETERMINATION DES CENTRES OXYDO

REDUCTEURS PAR R.P.E.



L'étude des propriétés oxydoréductrices de nos catalyseurs a eu pour but de déterminer le nombre de centres oxydants et réducteurs par adsorption respectivement de pérylène, de phénothiazine et de tetracyanoéthylène.

La formation de radicaux pérylène<sup>+</sup>, phénothiazine<sup>+</sup>, ou TCNE<sup>-</sup> est détectée par R.P.E. (79, 80, 81, 82, 83).

### 1°) TECHNIQUE EXPERIMENTALE

L'adsorption est réalisée en phase liquide à partir d'une solution benzénique  $10^{-2}$  M de phénothiazine, de pérylène ou de TCNE (13).

Le benzène est préalablement séché sur sodium puis purifié par contact avec une silice-alumine calcinée à l'air à une température de 500° C.

Les solutions maintenues à la température de l'azote liquide sont soumises au vide pour éliminer l'oxygène dissous; l'opération est répétée plusieurs fois. La solution, toujours sous vide, est fractionnée en ampoules scellées de 2 ml.

Une quantité connue de catalyseur - 50 mg environ est déposée dans un tube de quartz scellé à un porte-échantillon contenant l'ampoule. Une réduction de 2 heures suivie d'une désorption à la même température sous un vide de  $10^{-5}$  torr fournit un catalyseur prêt à l'emploi.

Après réduction le porte-échantillon est scellé sous vide et l'ampoule est brisée; les solutions benzéniques viennent alors au contact du catalyseur.

Les spectres de R.P.E. sont enregistrés sur un spectromètre "Varian" V 4500 à champ constant de 3400 gauss, hyperfréquence 9200 MHz. Le champ directeur est balayé autour de 3400 gauss et modulé à 100 KHz, l'amplitude de modulation ne dépasse

pas un gauss.

L'enregistrement fournit la dérivée première de la courbe d'absorption et la concentration en radicaux est calculée par une double intégration du signal obtenu; elle est exprimée en nombre de spins par gramme.

L'appareil est étalonné au moyen d'une solution benzénique de D.P.P.H. (diphényl picryl hydrazyle).

## 2°) RESULTATS

Les résultats d'adsorption sont rapportés dans le tableau IX; on notera que l'intensité du signal R.P.E. passe par un maximum en fonction du temps et que c'est cette valeur que nous avons retenue.

Adsorption de PERYLENE sur le catalyseur: aucun signal n'est enregistré avec les catalyseurs palladiés, tant pour la série E que pour la série C. Rappelons que les supports silice-alumine seuls fournissent un signal parfaitement détectable.

| Phénothiazine   |      |            |      |       |  |      |
|-----------------|------|------------|------|-------|--|------|
| Support         |      | Catalyseur |      |       |  |      |
| K <sub>2</sub>  | 72,8 | C- 2       | 81,0 | E- 0  |  | 21,2 |
| K <sub>6</sub>  | 72,4 | C 6        | ---  | E- 6  |  | 616, |
| K <sub>13</sub> | 48,7 | C- 13      | 55,0 | E- 13 |  | 36,0 |
| alumine         | 83,8 | C-100      | 83,6 | E-100 |  | 0,0  |

| T.C.N.E.        |      |       |            |       |       |
|-----------------|------|-------|------------|-------|-------|
| Support         |      |       | Catalyseur |       |       |
| silice          | ---- | C- 0  | 0,091      | E- 0  | 0,101 |
| K <sub>2</sub>  | ---- | C- 2  | -----      | E- 2  | 1,08  |
| K <sub>6</sub>  | 1,24 | C- 6  | 0,809      | E- 6  | 1,53  |
| K <sub>13</sub> | 3,78 | C- 13 | 1,40       | E- 13 | 2,25  |
| K <sub>25</sub> | 3,48 | C- 25 | 2,15       | E- 25 | 4,0   |
| alumine         | 5,56 | C-100 | -----      | E-100 | 12,8  |

TABLEAU IX: Valeur de l'intensité du signal enregistré par R.P.E.

### 3°) DISCUSSION

La disparition du signal du pérylène observé avec les catalyseurs supportés révèle la disparition des centres oxydants forts; le même phénomène est observé avec les catalyseurs Pt/silice-alumine (11) mais a une degré moindre dû à la plus forte valeur du potentiel d'ionisation du platine (tableau X). Ceci traduit donc l'occupation par le métal de ces sites.

L'adsorption de phénouthiazine permet de connaître l'évolution du nombre de sites oxydants faibles. Il ressort du tableau IX que celui-ci diminue pour la série E alors qu'il croît pour C; l'imprégnation par PdCl<sub>2</sub>, HCl a donc créé des centres oxydants de faible énergie expliquant les résultats obtenus en déshydratation, dans la mesure où un certain parallèle existe entre centres oxydants et acides.

L'augmentation du signal avec le T.C.N.E. pour les catalyseurs de la série "E" est à rapprocher des résultats de Turkevitch (84) qui observe un complexe de charge entre T.C.N.E.

et Pd conduisant à T.C.N.E.<sup>-</sup> La diminution du signal pour ceux de la série "C" peut-être attribuée à une consommation des hydroxydes du support par l'acide chlorhydrique de la solution d'imprégnation.

| Métal     | Potentiel<br>d'ionisation | Donneur<br>utilisé<br>en RPE. | Potentiel<br>d'ionisation |
|-----------|---------------------------|-------------------------------|---------------------------|
|           |                           | Phénothiazine                 | 6,7                       |
|           |                           | Perylène                      | 6,9                       |
| Nickel    | 7,6                       |                               |                           |
| Rhénium   | 7,85                      |                               |                           |
|           |                           | Thianthrène                   | 7,9                       |
| Palladium | 8,3                       |                               |                           |
|           |                           | Anthracène                    | 8,4                       |
| Platine   | 9,0                       |                               |                           |

TABLEAU X

En conclusion:

Le palladium peut se comporter en donneur d'électron vis à vis d'un accepteur comme le TCNE. D'autre part nous constatons une occupation des sites oxydants forts par le métal. Ceci nous conduit à proposer que la liaison entre le métal et les sites oxydants est du type complexe de transfert de charge, le métal étant le donneur d'électron.

## RESUME ET CONCLUSIONS GENERALES

Nous avons repris la technique gravimétrique classique pour mesurer la chimisorption de  $H_2$ ,  $O_2$  et CO mais nous avons introduit d'importantes modifications en ce que concerne le nombre et la succession des réactions.

L'emploi de cette technique nous permet d'une part, l'étude de l'aire métallique et d'autre part, l'influence de l'acidité du support dans les réactions d'échange  $H-CO$  et dans la formation du composé  $PdO-CO$ .

On constate cependant que la méthode appliquée change l'état du catalyseur comme le montre les différentes activités entre les catalyseurs frais et ceux ayant subi la chimisorption des gaz. La raison de ce changement d'activité est attribuée à plusieurs facteurs tels que la perte de chlore, et l'action de l'oxygène.

Malgré la faible dispersion des catalyseurs dont on a étudié la chimisorption, il est possible de conclure à un certain effet du support silice-alumine sur l'activité hydrogénante ramenée à l'atome de palladium.

Par contre le palladium déposé sur alumine ou sur silice pures présentent une activité comparable, ce qui serait en bon accord avec les données bibliographiques.

L'interaction métal support se manifeste:

a) Par la diminution de l'activité déshydratante du catalyseur palladié (ne contenant pas de chlore) par rapport à celle du support seul. L'activité déshydratante supérieure à celle du support obtenue avec les catalyseurs préparés à partir de  $PdCl_2$  peut-être attribuée à l'effet parasite du chlore qui crée des sites acides et oxydants.

b) Par la disparition des sites oxydants forts donnant un signal avec le pérylène. Pour les sites faibles qui peuvent ioniser la phénothiazine on observe avec la série C (imprégnation  $\text{PdCl}_2$ ,  $\text{HCl}$ ) une augmentation du nombre des sites, et avec la série E (imprégnation  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) une diminution.

L'introduction du palladium sous la forme de complexe aminé conduit donc à la disparition des sites forts et d'une partie des sites plus faibles. Par contre l'imprégnation par  $\text{PdCl}_2$  se traduit par la disparition des sites forts et la création d'un certain nombre de sites moyens.

Le fait que les catalyseurs palladiés ne puissent plus transformer le pérylène en radical positif indique que le métal est localisé préférentiellement sur les centres accepteurs d'électrons.

Comme on vérifie par ailleurs que le palladium peut ioniser le T.C.N.E. en ion négatif, nous pouvons admettre un caractère donneur d'électrons pour ce métal et donc interpréter cette liaison  $\text{Pd}$  - site oxydant comme un complexe de transfert de charge, le métal cédant l'électron au support, ce qui diminue le caractère métallique.

c) Par perte d'activité, différente selon le support, du palladium après exposition à l'oxygène. La désactivation du métal est plus faible pour les solides possédant des sites oxydants. Le chlore introduit lors de l'imprégnation du support exerce une action sur cet effet, car les solides chlorés manifestent une meilleure résistance à la désactivation.

## B I B L I O G R A P H I E

1. J.E. GERMAIN  
Bull. Soc. Chim., 1966, 22
2. J.H. SINFELT  
Amer. Inst. Chem. Eng., 1967, 73, vol. 63, 16
3. P.C. ABEN, J.C. PLATTEEUW, B. STOUTHAMER  
Fourth Intern. Congre. Catalysis Moscou, 1968 Preprint  
No. 31
4. O.M. POLTORAK, V.S. BORONIN, A.N. MITROFANOVA  
Idid Prepint No. 68
5. M. BOUDART, A. ALDAG, J.E. BENSON, N.A. DOUGHARTY, C.  
GIRVIN HARKINS  
J. of Catalysis, 1966, 6, 92
6. T.A. DORLING, R.L. MOSS  
J. of Catalysis, 1967, 7, 378
7. W.F. TAYLOR, D.J.C. YATES, J.H. SINFELT  
J. Phys. Chem., 1964, 68, 2962
8. W.F. TAYLOR, D.J.C. YATES, J.H. SINFELT  
J. of Catalysis, 1965, 4, 374.
9. J. DUBIEN, L. DE MOURGUES, Y. TRAMBOUZE  
Bull. Soc. Chim. Fr., 1967, 114
10. H. CHARCOSSET, D. BARTHOMEUF, R. NICOLOVA, A. REVILLON,  
L. TOURNAYAN, Y. TRAMBOUZE  
Bul. Soc. Chim., 1967, 4555
11. F. FIGUERAS, B. MENCIER, L. DE MOURGUES, C. NACCACHE,  
Y. TRAMBOUZE  
J. of Catalysis, 1970, 19, 315
12. R.W. KISER  
Tables of Ionization Potentials. United States Atomic  
Energy Commission, 1960
13. Y. KODRATOFF  
Thèse, Lyon, 1967

14. C. NACCACHE, D. BALLIVET, D. BARTHOMEUF  
C.R., 1971, 272, série C, 1616
15. J. BASSET  
Thèse Lyon, 1969
16. D.J.C. YATES, J.H. SINFELT, W.F. TAYLOR  
Trans. Faraday Soc., 1965, 61, 2044
17. B. MENCIER  
Thèse, Lyon, 1969
18. A. NOHL, C. PRALUS, G. SERBAN, F. FIGUERAS, L. DE MOURGUES,  
Y. TRAMBOUZE  
J. Chim. Phys., 1969, 66, 2001
19. M.E. UMSTEAD, F.J. WOODS, J.E. JOHNSON  
J. of Catalysis, 1966, 5, 293
20. H.E. SWIFT, F.E. LUTINSKI, H.H. TOBIN  
J. of Catalysis, 1966, 5, 285
21. N.R. BOURSIAIN, S.B. KOGAN, Z.A. DAVIDOVA  
Kin i Kat, 1967, 8, 1283
22. K.W. Mc HENRY, R.J. BERTOLACINI, H.M. BRENNAN, J.L.  
WILSON, H.S. SEELING  
Actes du II ème Congrès Intern. de Catalyse, 1960,  
2295 Paris Technip.
23. R.A. HERMAN, S.F. ADLER, M.S. GOLDSTEIN, R.A. DE BAUM  
J. Phys. Chem., 1961, 65, 2189
24. A.G. GOBLE, P.A. LAWRENCE  
Proc. Intern. Cong. Catalysis, 3rd Amsterdam, 1964, p  
320, North Holland Publi. Co., 1965
25. F. FIGUERAS, B. MENCIER, R. BACAUD, H. URBAIN  
C. R. Acad. Sc. Paris, 1970, t 270, p 769
26. H.E. KLUKSDAHL, R.J. HOUSTON  
J. Phys. Chem., 1961, 65, 1469
27. J.B. PERI  
J. Phys. Chem., 1965, 69, 220
28. M.W. TAMELE  
Disc. Farad. Soc., 1950, 8, 279
29. C.L. THOMAS  
Ind. Eng. Chem., 1949, 41, 2564

30. A.G. OBLAD, T.H. MILLIKEN, G.A. MILLS  
Revue Inst. Fr. du Pétrole, 1951, 6, 343
31. K.V. TOPCHIEVA, G.M. PANTCHENKOV, M.A. KALIKO, A.V. AGAFONOV, L.I. FIGUSOVA, N.M. KAMAKIN, Y.V. MIRSKY  
Vth World Petroleum Cong. New York, 1959, Section 3, paper 10
32. Y. TRAMBOUZE, L. DE MOURGUES, M. PERRIN  
C.R. Acad. Sc. Paris, 1953, 263, 1023  
J. Chim. Phys., 1954, 51, 723
33. D. BALLIVET  
Thèse, Lyon, 1970
34. L.B. TYLAND, M.W. TAMELE, J.N. WILSON  
Catalysis Emmett VII, 1
35. D. BARTHOMIEUF, D. BALLIVET, R. DEVAUX, Y. TRAMBOUZE  
Bull. Soc. Chim., 1967, 1495
36. P.C. ABEN  
J. of Catalysis, 1968, 10, 224
37. S. NATH, R.P. AGARWAI  
Chim. Analytique, 1965, 47, 257
38. S. BRUNAUER, P.H. EMMETT, E. TELLER  
J. Amer. Chem. Soc., 1938, 60, 309
39. La Catalyse au Laboratoire et dans l'Industrie  
Masson et Cie. Paris, 1967
40. J.E. GERMAIN, M. OSTYN, J.P. BEAUFILS  
J. Chim. Phys., 1964, 61, 686
41. A.B. MALTSEV, N.I. KOBOZEV, A.E. AGRONOMOV, L.V. VORONOVA  
Russ. J. of Phys. Chem., 1963, 37, 322
42. P. BUSSIÈRE, A. LAURENT, E. JUNOD  
J. of Radioanalytical Chem., 1969, 2, 211
43. W. KEITH HALL, H.P. LEFTIN, F.J. CHESELSKE, D.E. O'REILLY  
J. of Catalysis, 1963, 2, 506
44. W. KEITH HALL, F.E. LUTINSKI  
J. of Catalysis, 1963, 2, 518

45. W. KEITH HALL, F.E. LUTINSKI, H.R. GERBERICH  
J. of Catalysis, 1964, 3, 512
46. A. OZAKI, F. NOZAKI, K.I. MARUYA, S. OGASAWARA  
J. of Catalysis, 1967, 7, 234
47. A. OZAKI, Y. SHIGEHARA, S. OGASAWARA  
J. of Catalysis, 1967, 8, 22
48. J.E. GERMAIN, M. OSTIN, J.P. BEAUFILS  
J. Chim. Phys., 1965, 62, 32
49. L. SPENADEL, M. BOUDART  
J. Phys. Chem., 1960, 64, 204
50. J.J.F. SCHOLTEN, A. Van MONIFOORT  
J. of Catalysis, 1962, 1, 85
51. J.E. BENSON, M. BOUDART  
J. of Catalysis, 1965, 4, 704
52. J.E. GERMAIN, Y. BARBAUX  
Colloque, Franco-Polonais sur la Catalyse, Poitiers,  
1969
53. UEHARA, MASARU  
Kogyo Kagaku Zasshi, 1970, 73, 855
54. Y. BARBAUX  
Thèse, Lille, 1968
55. H.S. TAYLOR, P.V. Mc KINNEY  
J. Am. Chem. Soc., 1931, 53, 3610
56. N. GIORDANO, E. MORETTI  
J. of Catalysis, 1970, 18, 228
57. R.P. EISCHEMS, W.A. PLISKIN  
Adv. Catalysis, 1958, 10, 1
58. H. KRAL  
Z. Phys. Chem., 1968, 61, 225
59. B. TARDY, S.J. TEICHNER  
J. Chim. Phys., 1970, 67, 1962
60. J.C.P. MIGNOLET  
Bull. Soc. Chim. Belge, 1958, 67, 358

61. J.C.P. MIGNOLET  
6ème Réunion de la Société de Chimie Physique, 1956,  
241
62. T. TAKAISHI  
Z. Phys. Chem. (N.F.), 1958, 14, 164
63. G.C. BOND  
Surface Science, 1969, 18, (1), 11
64. G.C. BOND  
Plat. Met. Rev., 1966, 10, (3), 87
65. G.C. BOND  
4ème Cong. sur la Catalyse, 1968, conf. No. 67
66. T. TOYA  
J. Res. Inst. Cat., Hokkaido Univ., 1962, 10, 236
67. J. HORIUTI, T. TOYA  
Solide State Surface Science, 1, p 1, M. DEKKER (N.Y.),  
1969
68. Y. KUBOKAWA, S. TAKASHIMA, D. TOYAMA  
J. Phys. Chem., 1969, 68, 1244
69. R.P. EISCHEMS, W.A. PLISKIN  
Z. Physik Chem., 1960, 24, 11
70. D.D. ELEY, D.M. MORAN, C.H. ROCHESTER  
Trans. Far. Soc., 1968, 64, (8), 2168
71. W.F. TAYLOR, D.J.C. YATES, J.H. SINFELT  
J. Phys. Chem., 1969, 68, 2962
72. J.P. CONTOUR  
Thèse Paris, 1970
73. P.B. WEISZ  
Z. Physik Chem., 1957, 11, 1
74. P. PICHAT  
Thèse Lyon, 1966
75. F. FIGUERAS-ROCA, L. DE MOURGUES, Y. TRAMBOUZE  
J. Gas Chrom., 1968, 6, 161
76. T.P. KOBYLINSKI, H. PINES  
J. of Catalysis, 1970, 17, 384

77. J.R. HUGHES, R.J. HOUSTON, R.P. SIEG  
Ind. Engng. Chem., P.D.D., 1962, 1, 96
78. O.A. LARSON, D.S. Mac IVER, H.H. TOBIN, R.A. FLINN  
Ing. Engng. Chem., P.D.D., 1962, 1, 300
79. J.J. ROONEY, R.C. PINK  
Proc. Chem. Soc., 1961, 70
80. B.D. FLOCKHART, C. NACCACHE, J.A.N. SCOTT, R.C. PINK  
Proc. Chem. Soc., 1965, 238
81. Y. KODRATOFF, C. NACCACHE, B. IMELIK  
J. Chim. Phys., 1968, 65, 562
82. D.M. BROUWER  
J. of Catalysis, 1962, 1, 372
83. A.E. HIRSCHLER, J.O. HUDSON  
J. of Catalysis, 1964, 3, 239
84. L. TURKEVICH, F. NOZAKI, D. STAMIREs  
Proc. Int. Congr. Catal., 3ème, 1964, 1965, 586

VU:

Les membres du Jury:

MM. S.J. TEICHNER  
C. EYRAUD  
Y. TRAMBOUZE  
L. de MOURGUES

Vu et approuvé

Le Directeur de l'U.E.R.  
de Chimie - Biochimie.

D. GAUTHERON

Vu et accordé le permis d'imprimer

Lyon le **4 SEP. 1971**

Le Président de l'Université Claude Bernard

J. BOLDIN





